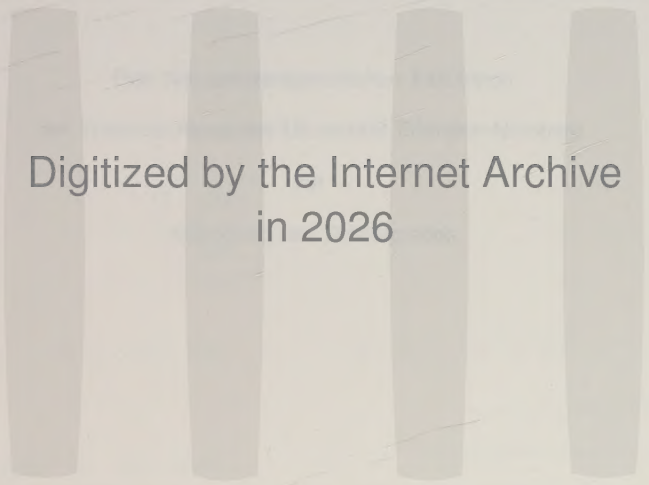






Reaktionen von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid  
mit Nitrosocarbonylen und Carbonylkomplexen  
mit Metall-Metall-Bindungen

Beiträge zur Chemie der Carbonylkomplexe  
mit Carbonyl-Komplexen, Silber-Übergangsmetall-Bindungen



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Copyrighted material

Copyrighted material



Reaktionen von Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid  
mit Nitrosylcarbonylen und Carbonylkomplexen  
mit Metall-Metall-Bindungen

Beiträge zur Chemie der Carbonylkomplexe  
mit Germanium- bzw. Zinn-Übergangsmetall-Bindungen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Karl-Heinz Trummer

aus

Forchheim

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-  
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:

22. Juli 1980

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c.

H. Behrens

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. K. Brodersen

# MEINEN ELTERN



Die vorliegende Arbeit wurde am  
Institut für Anorganische Chemie II  
der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg  
unter Leitung von  
Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Behrens  
ausgeführt

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Behrens  
schulde ich großen Dank für mannigfache Förderung  
und Unterstützung

Den Herren H. Gäbelein, Dr. G. Landgraf, Dr. P. Merbach,  
Dr. M. Moll und Dr. H.-J. Seibold danke ich für die Aufnahme  
der verschiedenen Spektren, Prof. Dr. G. Thiele und  
Dr. K. Wittmann für die Durchführung der Röntgenstruktur-  
analyse.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. P. Merbach,  
Dr. M. Moll und Prof. Dr. W. P. Fehlhammer für die wertvolle  
Mithilfe bei der Diskussion der Massenspektren, Schwingungs-  
und NMR-Spektren sowie der Röntgenstruktur.



# INHALTSVERZEICHNIS

## A. REAKTIONEN VON Natrium-BIS(TRIMETHYLSILYL)-AMID MIT NITROSYLCARBONYLEN UND CARBONYLKOMPLEXEN MIT METALL-METALL-BINDUNGEN

1

### Allgemeiner Teil

1

#### I. Bisherige Ergebnisse

1

#### II. Darstellung und Eigenschaften der Cyano-nitrosyl- manganate $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ und $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$ sowie ihrer Isonitril-Derivate

9

##### 1. IR-Spektren von $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ ,

$\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ ,  $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$   
(R = Me, Et)

15

##### 2. Massenspektren von $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ und

$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  (R = Me, Et)

20

##### 3. $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ (R = Me, Et) und $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$

23

#### III. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyclopenta- dienyl-isonitril-nitrosyl-Komplexe des Typs

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  (M = Cr, Mo, W; R = Me,  
Et,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ) und

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  (M = Cr, Mo, W)

28

##### 1. IR-Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$ und

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$

32

|                             |                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.                          | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$<br>und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$                                                                         | 37 |
| 3.                          | Massenspektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$<br>(M = Cr, Mo, W; R = Me, Et, $\text{SiMe}_3$ , $\text{GeMe}_3$ ,<br>$\text{SnMe}_3$ )                                                                                 | 38 |
| IV.                         | Darstellung und Eigenschaften neuer $\text{SnPh}_2$ - und<br>$\text{PhPh}_2$ -verbrückter Dicyano-oktacarbonyldimanga-<br>nate und ihrer Isonitril-Derivate                                                                                                        | 41 |
| 1.                          | Schwingungsspektren der neuen zinn- und<br>bleiverbrückten Dicyano-oktacarbonyl-<br>dimanganate und ihrer Isonitril-Derivate                                                                                                                                       | 47 |
| 2.                          | $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der neuen zinn- und blei-<br>verbrückten Dicyano-oktacarbonyldimanganate<br>und ihrer Isonitril-Derivate                                                                                                                                | 56 |
| 3.                          | $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ ,<br>$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$ (R = Me, Et) und<br>$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$                    | 62 |
| 4.                          | Massenspektren von $\text{X}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$ (X =<br>Ph: R = Me, Et, $\text{SiMe}_3$ , $\text{GeMe}_3$ ; X = Cl: R = Me,<br>Et)                                                                                                    | 65 |
| 5.                          | Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$                                                                                                                                                                             | 70 |
| <u>Experimenteller Teil</u> |                                                                                                                                                                                                                                                                    | 83 |
| 1.                          | Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen                                                                                                                                                                                                                           | 83 |
| 2.                          | Darstellung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ ,<br>$\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$ , $[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ und<br>$[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ | 85 |

|                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3. Darstellung von $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ und<br>$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )                                                                                             | 86 |
| 4. Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$<br>( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3,$<br>$\text{SnMe}_3$ )          | 88 |
| 5. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$<br>( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )                                                                                           | 91 |
| 6. Darstellung von $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$<br>( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ )                                                                                                          | 92 |
| 7. Darstellung von $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$<br>( $\text{E} = \text{Sn}$ : $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3$ ;<br>$\text{E} = \text{Pb}$ : $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) | 93 |
| 8. Darstellung von $\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$<br>( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ : $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )                                                                                    | 96 |
| Literaturverzeichnis                                                                                                                                                                                                                         | 98 |

B. BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER CARBONYLKOMPLEXE MIT  
GERMANIUM- BZW. ZINN-ÜBERGANGSMETALL-BINDUNGEN 108

Allgemeiner Teil 108

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. Einleitung                                                                                                              | 108 |
| II. Darstellung und Eigenschaften neuer Dihalogeno-<br>bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und<br>-zinn(IV)-Verbindungen |     |

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Massenspektren der Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen | 118 |
| 2. Schwingungsspektren der Bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen       | 125 |
| III. Darstellung und Eigenschaften neuer Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen     | 136 |
| 1. Massenspektren der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen                        | 139 |
| 2. Schwingungsspektren der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen                   | 145 |
| <u>Experimenteller Teil</u>                                                                       | 154 |
| 1. Ausgangsverbindungen                                                                           | 154 |
| 2. Darstellung der Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen    | 156 |
| 3. Darstellung der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen                           | 159 |
| Literaturverzeichnis                                                                              | 163 |
| <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>                                                                            | 168 |

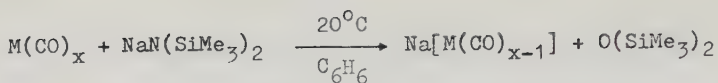
A. REAKTIONEN VON N A T R I U M - B I S -  
(T R I M E T H Y L S I L Y L) - A M I D M I T  
N I T R O S Y L C A R B O N Y L E N U N D  
C A R B O N Y L K O M P L E X E N M I T  
M E T A L L - M E T A L L - B I N D U N G E N

ALLGEMEINER TEIL

I. Bisherige Ergebnisse

Alkali-bis(trimethylsilyl)-amide haben seit ihrer Entdeckung durch Wannagat und Niederprüm <sup>1)</sup> in der organischen und metallorganischen Chemie eine große präparative Anwendungsbreite gefunden <sup>2)</sup>.

So stellten Wannagat und Seyffert <sup>3)</sup> im Rahmen ihrer Untersuchungen auf dem Gebiet der Siliciumchemie fest, daß bei der Umsetzung von Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid,  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ , mit CO unter Druck NaCN entsteht. Diese Reaktion konnten sie auch auf koordinativ gebundenes CO in den Metallcarbonylen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  übertragen, wobei die entsprechenden, in  $\text{C}_6\text{H}_6$  schwerlöslichen Monocyano-carbonylmetallate gebildet werden:



(M = Fe, x = 5; M = Ni, x = 4)

Wenig später konnte King <sup>4)</sup> in analogen Reaktionen aus den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe die entsprechenden Mono-cyano-pentacarbonylmetallat-Anionen  $[\text{M(CO)}_5\text{CN}]^-$  (M = Cr, Mo, W) darstellen, die bereits früher auf anderen Wegen von Behrens und Mitarbeitern <sup>5-8)</sup> erhalten wurden. Die Synthese der in Tab. 1 aufgeführten substituierten Monocyano-carbonyl-metallate gelingt dagegen, mit Ausnahme von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V(CO)}_3\text{CN}]$  <sup>9)</sup> und  $\text{Na}[\text{M(CO)}_4(\text{CN})\text{X}]$  <sup>10)</sup> (M = Mn, Re; X = Cl, Br, J), nur mit  $\text{NaN(SiMe}_3)_2$ , da bei der direkten Umsetzung der entsprechenden Ausgangsverbindungen (Tab. 1) mehrere CO-Gruppen oder sogar der jeweilige Ligand durch  $\text{CN}^-$  ersetzt werden.

Die Reaktionen von  $\text{NaN(SiMe}_3)_2$  mit Metallcarbonylen und deren Derivaten beruhen auf einem nucleophilen Angriff dieser Verbindung am positivierten Kohlenstoffatom einer CO-Gruppe, wobei unter Bildung von Monocyano-carbonylmetallaten die ursprüngliche Metall-Kohlenstoff-Bindung erhalten bleibt. Ligandenaustauschreaktionen sind daher in den meisten Fällen auszuschließen. Von entscheidendem Vorteil ist weiterhin die gute Löslichkeit der jeweiligen Carbonylkomplexe und des  $\text{NaN(SiMe}_3)_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , während die entstandenen Monocyano-carbonylmetallate aus der Reaktionslösung ausfallen und somit einem weiteren Angriff entzogen werden.

Tab. 1: Mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  dargestellte substituierte Cyano-carbonylmetallate

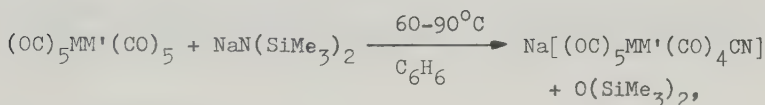
| Ausgangsverbindungen                                                               | Cyano-carbonylmetallate                                                           | Lit.   |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$                               | $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{CN}]$          | 11, 12 |
| $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$                                                   | $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{L}]$                            |        |
| L = py                                                                             |                                                                                   | 13     |
| L = Cyclohexylisonitril                                                            |                                                                                   | 13     |
| L = Pivalonitril                                                                   |                                                                                   | 14     |
| $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$                                                    | $\text{Na}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{L}]$                             |        |
| L = py                                                                             |                                                                                   | 15     |
| L = Cyclohexylisonitril                                                            |                                                                                   | 15     |
| $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})_2$<br>(M = Cr, Mo, W) | $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$ | 16     |
| $\text{olenFe}(\text{CO})_3$                                                       |                                                                                   |        |
| olen =                                                                             |                                                                                   |        |
| Butadien                                                                           | $\text{Na}[\text{C}_4\text{H}_6\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$                  | 13, 17 |
| Penta-1,3-dien                                                                     | $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$                  | 18     |
| Isopren                                                                            | $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$                  | 19, 20 |
| Cyclohexa-1,3-dien                                                                 | $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$                  | 13, 17 |
| Hexa-1,3-dien                                                                      | $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$               | 18     |
| 2,3-Dimethylbutadien                                                               | $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$               | 18     |
| Cyclohepta-1,3-dien                                                                | $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$               | 20     |
| Cyclooctatetraen                                                                   | $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$                  | 13, 17 |
| 2,5-Dimethylhexa-1,3-dien                                                          | $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}]$               | 20     |
| $\text{olenRu}(\text{CO})_3$                                                       |                                                                                   |        |
| olen =                                                                             |                                                                                   |        |
| Cyclohexa-1,3-dien                                                                 | $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_8\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$                  | 21     |
| 2,3-Dimethylbutadien                                                               | $\text{Na}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$               | 21     |
| Cyclohepta-1,3-dien                                                                | $\text{Na}[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Ru}(\text{CO})_2\text{CN}]$               | 21     |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Ausgangsverbindungen                                                                                                                                                  | Cyano-carbonylmetallate                                                                                                                                                                                                    | Lit.           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}_2(\text{CO})_6$<br>$\eta^5\text{C}_5\text{H}_5 =$<br>Cyclooctatetraen<br>1,1'-Bicyclohexa-2,4-dien<br>1,1'-Bicyclohepta-2,4-dien | $\text{Na}[\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$<br>$\text{Na}[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$<br>$\text{Na}[\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{CN}]$ | 21<br>21<br>21 |
| $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2$                                                                                                      | $\text{Na}[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$                                                                                                                                         | 22             |
| $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_4$<br>(M = Mn, Re)<br>R = H : Allyl<br>R = Me: Methylallyl                                                  | $\text{Na}[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{M}(\text{CO})_3\text{CN}]$                                                                                                                                           | 23             |
| $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$<br>(M = Mn, Re)<br>X = Cl, Br, J                                                                                                      | $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]$                                                                                                                                                                      | 10             |
| $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$                                                                                                                                 | $\text{Na}[\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{CN}]$                                                                                                                                                                  | 24             |

Vor einigen Jahren konnte Brunner <sup>16)</sup> nachweisen, daß bemerkenswerterweise bei den Reaktionen von  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  mit den Cyclopentadienyl-nitrosyl-dicarbonyl-Komplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})_2$  (M = Cr, Mo, W) <sup>25,26)</sup> der nucleophile Angriff ausschließlich an einer der beiden CO-Gruppen, nicht aber am  $\text{NO}^+$ -Liganden erfolgt und daher die betreffenden Cyano-nitrosyl-carbonylmetallate  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$  (M = Cr, Mo, W) entstehen.

Neuere Versuche von Behrens und Mitarbeitern 18,27,28) haben gezeigt, daß zweikernige Metallcarbonyl-Komplexe mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  sehr unterschiedlich reagieren können. Während im Falle der Dekacarbonyle  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  die Metall-Metall-Bindungen nicht gelöst und daher die entsprechenden Monocyano-enneacarbonyldimetallate gebildet werden,



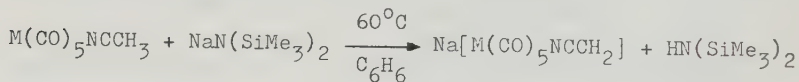
( $\text{M} = \text{M}' = \text{Mn}$ ;  $\text{M} = \text{M}' = \text{Re}$ ;  $\text{M} = \text{Mn}$ ,  $\text{M}' = \text{Re}$ )

setzen sich die dimeren Cyclopentadienyl-carbonylverbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_x]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ :  $x = 3$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$ :  $x = 2$ ) unter Spaltung der Metall-Metall-Bindungen zu den entsprechenden monomeren Cyclopentadienyl-carbonylmethylaten  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_x]$  um.

Reaktionen von substituierten Metallcarbonylen mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  führen nicht immer zu den erwarteten Monocyano-carbonylmethylaten. So war es z. B. bisher nicht möglich, auf diesem Wege eine Cyanogruppe in phosphinsubstituierte Metallcarbonyle einzuführen, da sich hierbei uneinheitliche, nicht näher untersuchte Reaktionsprodukte bilden 11,29,30).

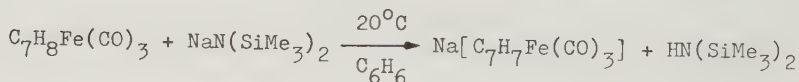
Grundsätzlich andersartig verhält sich  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  gegenüber solchen substituierten Carbonylkomplexen, deren Liganden

acide H-Atome besitzen. Bei solchen Reaktionen erfolgt nämlich keine Umwandlung einer CO-Gruppe in das isoelektronische  $\text{CN}^-$ -Anion, sondern hier zeigt sich das für  $\text{NaNH}_2$ -Derivate typische Verhalten als Broenstedt-Base. Auf Grund dieser deprotonierenden Wirkung konnten aus den Acetonitril-Komplexen  $\text{M}(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) die Natrium-monocyanomethanido-pentacarbonylmetallate erhalten werden <sup>14)</sup>:



( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

In gleicher Weise gelang es Behrens und Mitarbeitern <sup>14,31)</sup>, aus  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$  ( $\text{C}_7\text{H}_8$  = Cycloheptatrien) und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  das Tricarbonyleisen-cycloheptatrienid-Anion  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$  darzustellen:



Im übrigen findet die basische Eigenschaft von  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in der organischen und metallorganischen Chemie eine zunehmende präparative Anwendung <sup>2,32-37)</sup>.

Seit langem ist bekannt, daß sich Cyanometallat-Komplexe mit Alkylierungsreagentien, wie Alkylhalogeniden <sup>38)</sup>, Dimethylsulfat <sup>39)</sup>, Diazomethan <sup>40)</sup> und sogar mit Alkoholen <sup>41)</sup> zu neutralen Isonitril-Verbindungen umsetzen, wobei in man-

chen Fällen allerdings uneinheitliche Reaktionsprodukte entstehen <sup>42)</sup>. In den letzten Jahren haben sich vor allem Trialkyloxonium-tetrafluoroborate als Alkylierungsmittel für Cyano-carbonylmetallate bewährt <sup>43-47)</sup>. So konnten z. B. Behrens, Wüstl, Merbach und Moll <sup>47)</sup> zeigen, daß sich das  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CN}]^-$ -Anion auf diesem Wege in das kovalente Alkylisonitril-enneacarbonyldimangan überführen läßt:



Für die Darstellung von Silyl-, Germyl- und Stannylisonitril-Komplexen verwendet man zweckmäßigerweise Trialkylchlor-silan, -german bzw. -stannan <sup>4,23,46,47)</sup>, z. B. gemäß:



(R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ )

Im Rahmen des ersten Teils dieser Arbeit wird nun gezeigt, daß sich aus den beiden Nitrosylcarbonylen des Mangans  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  <sup>48)</sup> und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$  <sup>49,50)</sup> mit  $\text{Na}(\text{SiMe}_3)_2$  die bisher nicht zugänglichen Monocyano-nitrosyl-manganate  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  synthetisieren lassen. Diese werden mit  $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$  und  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  in die betreffenden Methyl- bzw. Ethylisonitril-Komplexe überführt.

Ausgehend von den von Brunner <sup>16)</sup> erstmals beschriebenen

Cyclopentadienyl-cyano-nitrosyl-carbonylmetallaten der VI. Nebengruppe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) werden dann weiterhin mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) bzw.  $\text{RCl}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) die entsprechenden Isonitril-Derivate  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  dargestellt, die sich zum Teil mit  $\text{NOPF}_6$  zu den neuen kationischen CO-freien Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMo}]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) umsetzen lassen.

Schließlich werden die Reaktionen von  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) <sup>51,52)</sup>, d. h. von Carbonylkomplexen mit heteroatomaren Metall-Metall-Bindungen, mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  untersucht, wobei erstmalig ein nucleophiler Angriff an je einem CO-Liganden der beiden Mn-Atome nachgewiesen werden kann. Die hierbei resultierenden Dicyano-oktacarbonyldimanganate  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  dienen zur Synthese neuer Isonitril-Derivate. Von dem Komplex  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  wird eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

## II. Darstellung und Eigenschaften der Cyano-nitrosyl-manganate

$\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  sowie ihrer Isonitril-

Derivate  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )

Bereits vor 50 Jahren konnten Hieber und Anderson <sup>53)</sup> nachweisen, daß sich in den tetraedrisch strukturierten Nitrosylcarbonylen  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$  und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  CO-Gruppen durch py oder phen substituieren lassen. Wesentlich später haben dann verschiedene Autoren <sup>54-59)</sup> entsprechende Reaktionen auch mit ein- und mehrzähligen Phosphinen, Arsinen und Stibinen untersucht, wobei ein oder zwei, im Falle des  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  sogar alle drei CO-Gruppen, durch diese Liganden ersetzt werden.

Bekanntlich leiten sich vom Mangan zwei Nitrosylcarbonyl-Komplexe ab, nämlich das pentakoordinierte, mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  isoelektronische  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  und das tetrakoordinierte  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ , das mit  $\text{Cr}(\text{NO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  isoelektronisch ist.

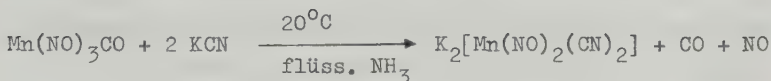
Im  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  lassen sich eine oder zwei CO-Gruppen durch Phosphine und Arsine substituieren <sup>60-64)</sup>, wobei Verbindungen entstehen, die sich z. B. auch aus  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$  und NO bilden <sup>50,65)</sup>. Die Röntgenstruktur von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{PPh}_3$  <sup>66)</sup> zeigt im übrigen, daß der  $\text{PPh}_3$ -Ligand eine axiale Position in der trigonalen Bipyramide, die NO-Gruppe dagegen eine der

äquatorialen Positionen einnimmt. Auch im tetraedrischen  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$  kann der CO-Ligand durch Phosphine oder Arsine ersetzt werden <sup>49,61,67-69</sup>,  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PPh}_3$  entsteht auch aus  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{J}$  und NO <sup>70</sup>.

Vor kurzem konnten Herberhold und Razavi <sup>71</sup>) neue und bereits bekannte Derivate des  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$  durch die sogenannte "Photonitrosylierung" <sup>72</sup>) von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  in THF zugänglich machen. Hierbei wird zunächst  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{THF}$  gebildet, das dann mit einzähnigen Liganden, wie  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$ , zu  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$  weiterreagiert. Mit bifunktionellen Brückenliganden (z. B.  $\text{L-L} = 1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)-ethan}$ ) entstehen bei solchen Reaktionen zweikernige, ligandenverbrückte Komplexe der Zusammensetzung  $(\text{ON})_3\text{M}(\text{L-L})\text{Mn}(\text{NO})_3$ .

Selbstverständlich wurde auch die Frage untersucht, ob sich in Nitrosylcarbonylen CO-Liganden durch  $\text{CN}^-$ -Anionen ersetzen lassen. Versuche von Behrens und Mitarbeitern <sup>73</sup>) ergaben jedoch, daß  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  mit KCN in flüssigem  $\text{NH}_3$  nicht zu den erwarteten Cyano-nitrosyl-carbonylmanganaten  $\text{K}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  oder  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_2(\text{CN})_2]$  reagiert, sondern daß hierbei ein Verbindungsgemisch entsteht, das sich hauptsächlich aus den NO-freien Anionkomplexen  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})_3]$  und  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]$  zusammensetzt. Auch die Reaktion von  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$  mit KCN in flüssigem  $\text{NH}_3$  führt nach Untersuchungen von Behrens, Lindner und Schindler <sup>73</sup>) nicht zum Monocyano-trinitrosylmanganat  $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$ , vielmehr bildet sich in die-

sem Falle unter Substitution einer NO- und der CO-Gruppe  
 $K_2[Mn(NO)_2(CN)_2]$ :

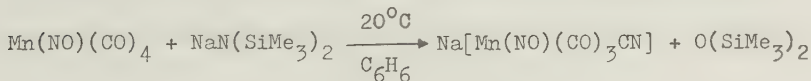


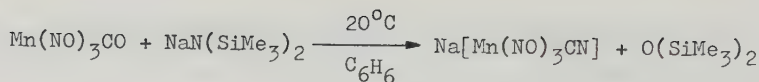
Auf Grund des gefundenen Diamagnetismus muß diese Verbindung dimer als Tetrakalium-bis(dicyano-dinitrosylmanganat)

$K_4[Mn(NO)_2(CN)_2]_2$  vorliegen. Bei diesem Anionkomplex handelt es sich somit um ein Derivat des  $Mn_2(CO)_{10}$ , bei dem man sich 6 CO- durch 4 NO-Gruppen und die restlichen 4 CO-Liganden durch 4  $CN^-$ -Anionen ersetzt denken kann <sup>73)</sup>.

Dagegen lassen sich in den tetrakoordinierten Nitrosyl-carbonyl-Verbindungen  $Fe(NO)_2(CO)_2$  und  $Co(NO)(CO)_3$  schrittweise sämtliche CO-Gruppen durch  $CN^-$  substituieren, wie Versuche von Behrens und Mitarbeitern <sup>74)</sup> mit KCN in flüssigem  $NH_3$  erwiesen haben. Ähnliche Reaktionen mit diesen beiden Nitrosylcarbonylen wurden im übrigen auch von anderen Autoren in MeOH durchgeführt <sup>75,76)</sup>.

Nachdem somit eine gezielte, direkte Substitution von CO durch  $CN^-$  weder beim  $Mn(NO)(CO)_4$  noch beim  $Mn(NO)_3CO$  möglich ist, wurden nunmehr die beiden Monocyano-nitrosyl-manganate  $[Mn(NO)(CO)_3CN]^-$  und  $[Mn(NO)_3CN]^-$  aus den genannten Nitrosylcarbonylen mit  $NaN(SiMe_3)_2$  im Sinne der folgenden Gleichungen dargestellt:





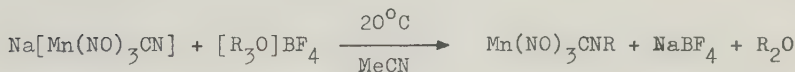
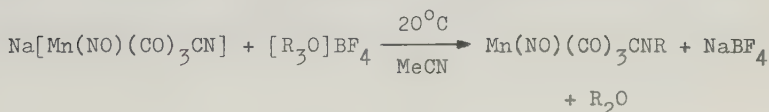
Damit konnte die Reihe der bisher bekannten Cyano-nitrosylmanganate  $[\text{Mn}_2(\text{NO})_4(\text{CN})_4]^{4-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]^{3-}$  73),  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$  77) und  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CN})_5]^{3-}$  77) durch zwei weitere Typen ergänzt werden, in denen allerdings nur jeweils eine Cyanogruppe an das Mangan koordiniert ist. Die erfolgreiche Synthese von  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$  und  $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$  ist auch deshalb von Interesse, weil diese Anionen mit  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]^{3-}$  bzw.  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CN}]^{3-}$  isoelektronisch sind. Die neuen Komplexe, die nach Zugabe von  $\text{NaN(SiMe}_3)_2$  zu den benzolischen Lösungen der Mangan-nitrosylcarbonyle bereits bei Raumtemperatur sofort als rotbraune bzw. graugrüne Niederschläge ausfallen, lassen sich hierbei in guten Ausbeuten erhalten.

Beide Salze, die sich in polaren Solvenzien wie Wasser, Ethanol, Aceton und THF sehr gut lösen, sind unter Luft- und Lichtausschluß nur kurze Zeit beständig, wobei sich das äußerst pyrophore  $\text{Na[Mn(NO)}_3\text{CN]}$ , von dem keine reproduzierbare Analysenwerte erhalten werden konnten, als wesentlich instabiler erweist als  $\text{Na[Mn(NO)(CO)}_3\text{CN]}$ . Die Lösungen dieser Salze zersetzen sich ebenfalls sehr rasch.

Bekanntlich werden leicht zersetzliche Anionen durch großvolumige Kationen, wie z. B.  $[\text{PPN}]^+$  (= Bis(triphenylphosphin)-immonium) oder  $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$  häufig zu luftbeständigen Komplexen

stabilisiert 78-85). Während diesbezügliche Versuche beim  $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$  erfolglos waren, konnten  $[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  und  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  als rote, luftstabile Verbindungen isoliert werden.

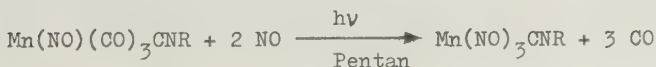
$[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$  und  $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$  setzen sich mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) in Acetonitril oder Aceton zu den Isonitril-Komplexen  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNMe}$  (rote Kristalle) und  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNEt}$  (tiefrotes Öl) bzw.  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNMe}$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNEt}$  (dunkelgrüne, zähe Öle) um:



( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )

Die übelriechenden, licht- und luftempfindlichen Komplexe, die unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas bei  $-25^\circ\text{C}$  einige Tage aufbewahrt werden können, lösen sich sehr gut in allen organischen Lösungsmitteln; in chlorierten und stark polaren Solvenzien erfolgt alsbaldige Zersetzung.

$\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) entsteht im übrigen auch bei der Umsetzung von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  mit  $\text{NO}$  unter UV-Strahlung:



Diese Reaktion läßt sich mit der entsprechenden Bildung von  $\text{Mn(NO)}_3\text{CO}$  aus  $\text{Mn(NO)(CO)}_4$  und NO vergleichen <sup>72,86</sup>).

Die Umsetzungen von  $\text{Na[Mn(NO)(CO)}_3\text{CN]}$  und  $\text{Na[Mn(NO)}_3\text{CN]}$  mit  $\text{RCl}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) waren erfolglos, da auch bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen stets nur benzol-unlösliche Zersetzungsprodukte entstehen.

Die neuen Isonitril-Verbindungen werden an Hand ihrer IR- und Massenspektren, zum Teil auch an Hand ihrer <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, charakterisiert.

1. IR-Spektren von  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ ,  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ ,

$[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  (R = Me, Et)

Die IR-Lösungsspektren des  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ -Anions und der Isonitril-Derivate  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  (R = Me, Et) weisen im Bereich von ca.  $2200 - 1650 \text{ cm}^{-1}$  jeweils fünf charakteristische Banden auf. Während die kurzwelligste der  $\nu(\text{CN})$ - und die langwelligste der  $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung zuzuordnen sind, entsprechen die übrigen drei Absorptionen den  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (Abb. 1, Tab. 2).

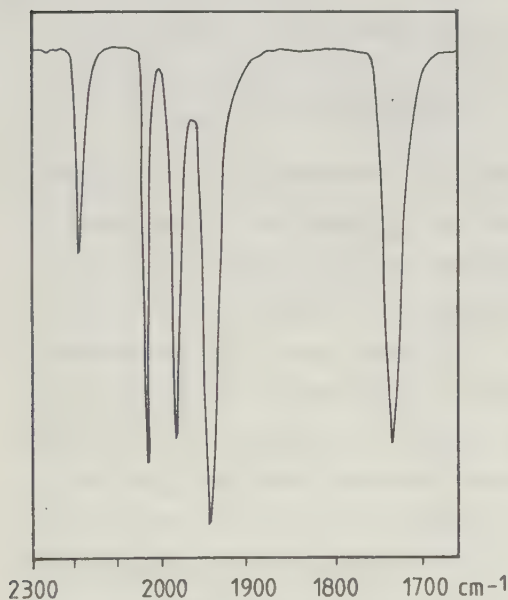


Abb. 1:  
n-Hexan-Lösungs-  
spektrum von  
 $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNMe}$   
im Bereich von  
 $2300 - 1650 \text{ cm}^{-1}$

Damit besitzen sowohl das Anion  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$  als auch die Isonitril-Derivate  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Bei trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung sind prinzipiell vier Stereoisomere zu diskutieren (Abb. 2).

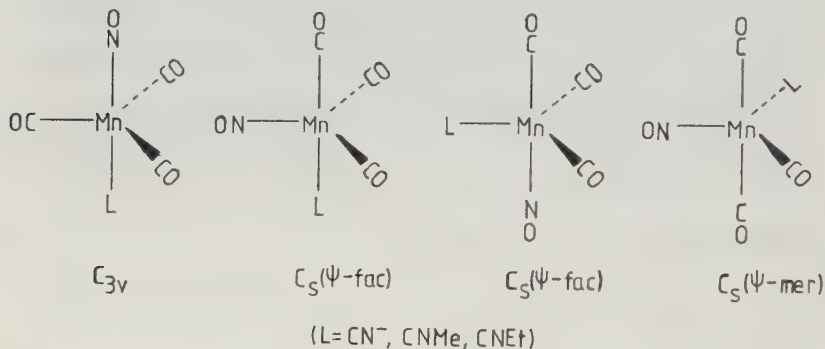


Abb. 2: Strukturmodelle für  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{L}$

Von diesen hat ein Isomeres mit transständigen  $\text{NO}^+$ - und  $\text{CN}^-$ - bzw.  $\text{CNR}$ -Liganden  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie, während die übrigen drei Isomeren  $\text{C}_s$ -Symmetrie besitzen und sich lediglich durch pseudofaciale bzw. pseudomeridionale Anordnungen der drei CO-Gruppen unterscheiden. Die gleich großen Frequenzdifferenzen der drei CO-Absorptionen und die nahezu gleiche Intensität dieser Banden zeigen speziell im Falle der Isonitril-Derivate, daß eine pseudofaciale Anordnung der CO-Gruppen vorliegt. Für das  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ -Anion wären auf Grund der ähnlichen Massen von  $\text{NO}^+$ - und  $\text{CN}^-$ -Ligand bei einer meridionalen CO-Anordnung nur zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erwarten.

Die IR-Spektren weisen die neuen Komplexe damit eindeutig als Cyano-nitrosyl-tricarbonyl- bzw. Isonitril-nitrosyl-tricarbonyl-Komplexe aus; weiterhin ergibt sich eine pseudo-faciale Anordnung der CO-Liganden bei cisoider Stellung von  $\text{NO}^+$  und  $\text{CN}^-$  bzw.  $\text{CNR}$ . Es kann allerdings nicht entschieden werden, ob dabei der NO-Ligand eine axiale oder eine äquatoriale Position einnimmt.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, daß sowohl die Röntgenstrukturanalyse <sup>87)</sup> als auch Matrix-IR-Spektren <sup>88,89)</sup> von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  eine trigonal-bipyramidale Struktur mit äquatorial stehender NO-Gruppe ergeben, die IR-Lösungsspektren dagegen auf eine axiale NO-Gruppe hinweisen <sup>48,61,90)</sup>.

Die Cyano- bzw. Isonitril-trinitrosyl-Komplexe  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) zeigen in ihren kurzwelligen IR-Spektren jeweils drei charakteristische Banden (Abb. 3),

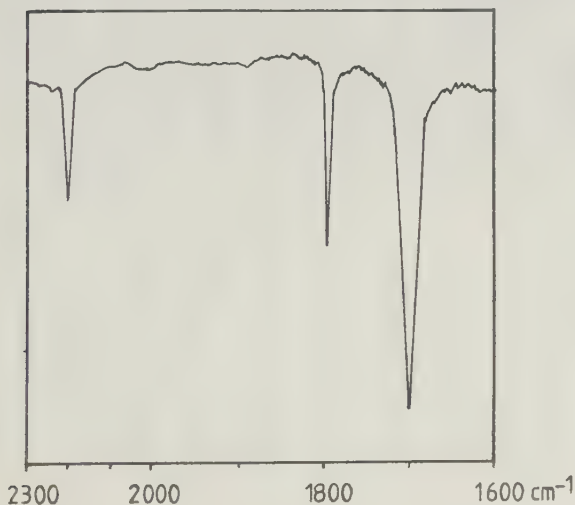


Abb. 3:  
n-Hexan-Lösungs-  
spektrum von  
 $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNMe}$  im  
Bereich von  
 $2300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$

wobei die beiden längerwelligen Absorptionen den  $\nu(\text{NO})$ - und die kürzerwellige einer  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung zuzuordnen sind (Abb. 3, Tab. 2).



Abb. 4: Struktur von  
 $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$  ( $\text{L} = \text{CN}^-$ ,  $\text{CNR}$ )

Damit erweisen sich die genannten Komplexe als typische Vertreter in der Reihe der Trinitrosyl-Komplexe des Mangans, die alle  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie besitzen (Abb. 4) und jeweils durch zwei  $\nu(\text{NO})$ -Banden ( $\text{A}_1$  und  $\text{E}$ ) charakterisiert sind. Die starke kurzwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen bei den  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$ -Komplexen ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ) gegenüber  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  zeigt eindeutig, daß hierbei Isonitril-Verbindungen mit einer  $\text{Mn-CNR}$ -Anordnung vorliegen.

Damit erweisen sich die genannten Komplexe als typische Vertreter in der Reihe der Trinitrosyl-Komplexe des Mangans, die alle  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie besitzen (Abb. 4) und jeweils durch zwei  $\nu(\text{NO})$ -Banden ( $\text{A}_1$  und  $\text{E}$ ) charakterisiert sind. Die starke kurzwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CN})$ -Valenz-

Tab. 2: Charakteristische IR-Absorptionen von  $[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]^-$ ,  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{N}^+\text{R}$ ,  $[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]^-$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{N}^+\text{R}$  (R = Me, Et) in  $\text{cm}^{-1}$

| Verbindung                                                           | Phase                                      | $\nu(\text{CN})$ | $\nu(\text{CO})$                     | $\nu(\text{NO})$                       |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$              | Lsg./THF<br>fest/KBr                       | 2110s<br>2097s   | 2010m<br>2013m<br>1935st<br>1945st   | 1682st<br>1665st<br>1907sst<br>1905st  |
| $[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$           | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$<br>fest/KBr | 2107s<br>2112s   | 2020m<br>2020m<br>1942st<br>1943st   | 1680st<br>1675st<br>1912sst<br>1905st  |
| $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$<br>fest/KBr | 2105s<br>2112s   | 2018s<br>2020m<br>1942st<br>1935st   | 1680st<br>1687st<br>1912sst<br>1905st  |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNMe}$                       | Lsg./n-Hexan<br>fest/KBr                   | 2191m<br>2210m   | 2039st<br>2039st<br>1983st<br>1975st | 1732st<br>1720st<br>1942sst<br>1935sst |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}^+\text{Et}$              | Lsg./n-Hexan<br>Film                       | 2180m<br>2190m   | 2039st<br>2040st<br>1984st<br>1980st | 1732st<br>1720st<br>1946sst<br>1940sst |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4^{61}$                             | Lsg./p-Xylol                               |                  | 2106s<br>2043st                      | 1763st<br>1979st                       |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{PPh}_3^{61}$                 | Lsg./p-Xylol                               |                  | 2034st<br>1972m                      | 1712st<br>1925st                       |
| $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$                         | Lsg./MeCN<br>fest/KBr                      | 2119s<br>2110s   |                                      | 1763m<br>1662sst<br>1773m<br>1660sst   |
| $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNMe}$                                  | Lsg./n-Hexan<br>Film                       | 2205m<br>2225st  |                                      | 1798st<br>1795st<br>1702sst<br>1692sst |
| $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}^+\text{Et}$                         | Lsg./n-Hexan<br>Film                       | 2200m<br>2223st  |                                      | 1795st<br>1790st<br>1700sst<br>1682sst |
| $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}^{61}$                               | Lsg./p-Xylol                               |                  | 2095m                                | 1824m<br>1731st                        |
| $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PPh}_3^{61}$                            | Lsg./p-Xylol                               |                  |                                      | 1780s<br>1690st                        |

## 2. Massenspektren von $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ und $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )

Entsprechend der einfachen Zusammensetzung der Komplexe  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) sind ihre Massenspektren übersichtlich und eindeutig interpretierbar (Abb. 5 - 8). Speziell an den Verbindungen  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) wird in einfacher Weise deutlich, daß für die Spaltbarkeit von Metall-Ligand-Bindungen im Massenspektrometer das Verhältnis von Donor- zu Akzeptorstärke der Liganden von ausschlaggebender Bedeutung ist. So resultiert die leichte primäre Abspaltung der CO-Gruppen aus deren ausgeprägten Akzeptoreigenschaften, da in Komplex-Kationen die Rückbindung durch die vorwiegend am Metallatom lokalisierte positive Ladung geschwächt wird. Isonitrilliganden zeigen dagegen starken Donorcharakter, d. h. sie können die positive Ladung stabilisieren und werden deshalb weniger leicht eliminiert. Dementsprechend wird die CNR-Gruppierung erst aus CO-freien Fragmenten abgespalten. Die im Vergleich zu CO erschwerte Eliminierung von NO ist im Gegensatz dazu damit erklärbar, daß der Abspaltung ein Dreielektronenschritt zugrundeliegt, während der Verlust von CO einen Zweielektronenprozess einschließt.

Bei den Ethylisonitril-Verbindungen ist ausgehend von  $\text{MnCNC}_2\text{H}_5^+$  die Fragmentierung gemäß,



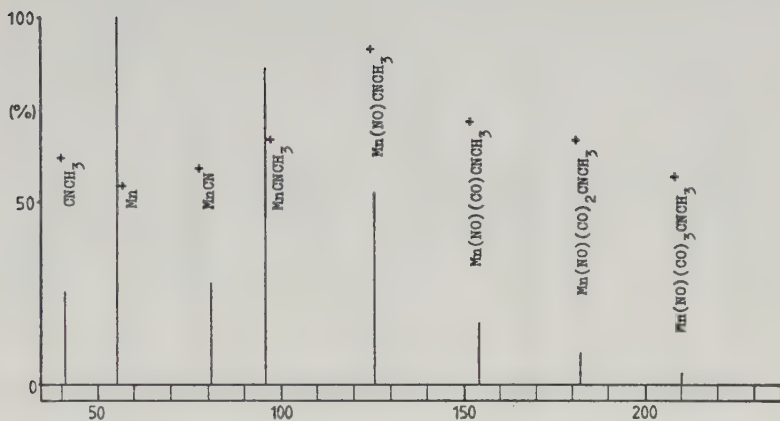


Abb. 5: Massenspektrum von Mn(NO)(CO)<sub>3</sub>Me; Direkteinlaß  
20°C, Ionenquellentemperatur 150°C

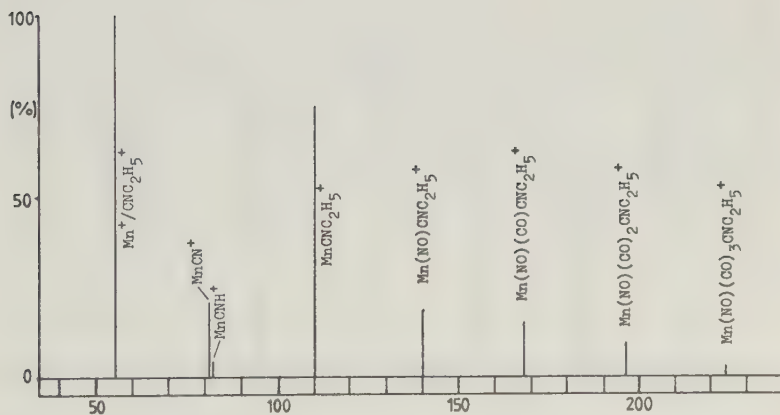


Abb. 6: Massenspektrum von Mn(NO)(CO)<sub>3</sub>CNEt; Direkteinlaß  
25°C, Ionenquellentemperatur 180°C

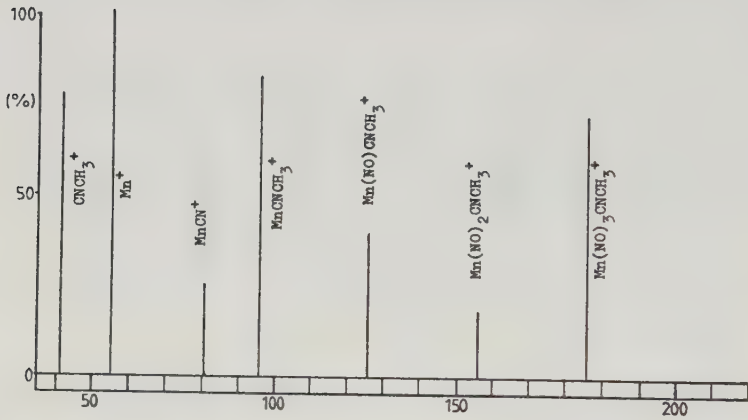


Abb. 7: Massenspektrum von  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNMe}$ ; Direkteinlaß 25°C, Ionenquellentemperatur 140°C

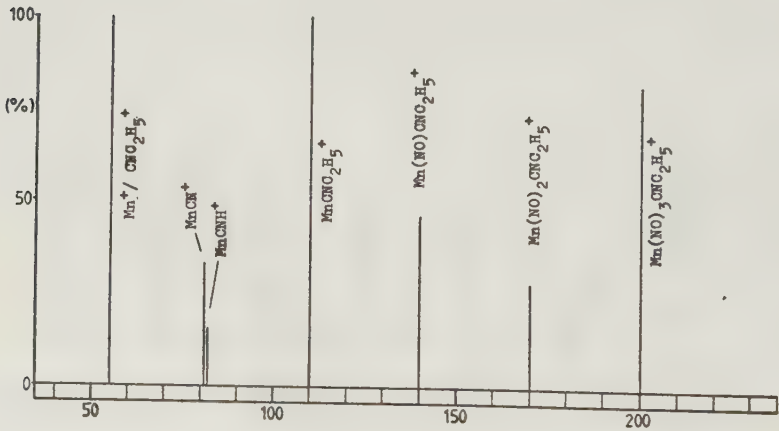


Abb. 8: Massenspektrum von  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNEt}$ ; Direkteinlaß 25°C, Ionenquellentemperatur 140°C

3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) und  
 $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$

Infolge des hohen Quadrupolmoments des  $^{55}\text{Mn}$ -Kerns ist die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren beim  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) nur bei tiefen Temperaturen sinnvoll. Hierbei beobachtet man im Bereich von  $-10^\circ\text{C}$  und  $-20^\circ\text{C}$  jeweils ein  $^{13}\text{CO}$ - und ein  $^{13}\text{CN}$ -Signal, sowie die entsprechenden Resonanzsignale für den Methyl- bzw. Ethylrest (Tab. 3). Kühlt man weiter ab, so zeigt sich unterhalb von  $-35^\circ\text{C}$  eine deutliche Aufspaltung des  $^{13}\text{CO}$ -Signals, so daß man zwei Absorptionsbanden der relativen Intensitäten 1 : 2 findet (Tab. 3, Abb. 9). Die chemischen Verschiebungen der übrigen Signale sind dagegen nahezu temperaturunabhängig.

Diese Befunde zeigen einerseits eine pseudo-trigonal-bipyramidale Anordnung der fünf Liganden um das Manganatom, wobei die drei CO-Gruppen bei tiefer Temperatur facial angeordnet sind, also eine axiale und zwei äquatoriale Positionen besetzen. Da theoretische Überlegungen <sup>91)</sup> für solche trigonal-bipyrimidalen  $d^7$ -Systeme eine hohe Elektronendichte in der äquatorialen Ebene ergeben, sollte demnach der Isonitril-ligand als stärkerer Elektronendonator eine axiale, d. h. elektronenärmere Position einnehmen, womit sich die in Abb. 10 dargestellte Struktur ergibt.

Tab. 3:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )  
und  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  bei verschiedenen Temperaturen  
in Toluol- $\text{d}_8$  (chemische Verschiebung ( $\delta$ ) in ppm  
relativ TMS)

| Verbindung                                                           | CO               | CN    | $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3$ | Temp.<br>[°C] |
|----------------------------------------------------------------------|------------------|-------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNMe}$                       | 225,3            | 157,0 |               | 28,5          | -20           |
|                                                                      | 227,9            |       |               |               |               |
|                                                                      | 224,4            | 156,2 |               | 28,2          | -60           |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNEt}$                       | 225,4            | 158,8 | 39,7          | 14,1          | -11           |
|                                                                      | 227,4            |       |               |               |               |
|                                                                      | 224,4            | 157,1 | 39,5          | 14,0          | -38           |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$                                  | 220,0            |       |               |               | -42           |
|                                                                      | 219,7            |       |               |               | -74           |
| $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ 95) | 220,4<br>(breit) | 164,5 |               | 28,2          | 25            |
|                                                                      | 225,3            |       |               |               |               |
|                                                                      | 220,4            | 161,6 |               | 27,9          | -50           |
| $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3\text{CNMe}$ 95) | 194,7            |       |               |               |               |
|                                                                      | 191,8            | 137,5 |               | 27,2          | 25            |
|                                                                      | 195,3            |       |               |               |               |
|                                                                      | 191,8            | 135,8 |               | 27,4          | -39           |

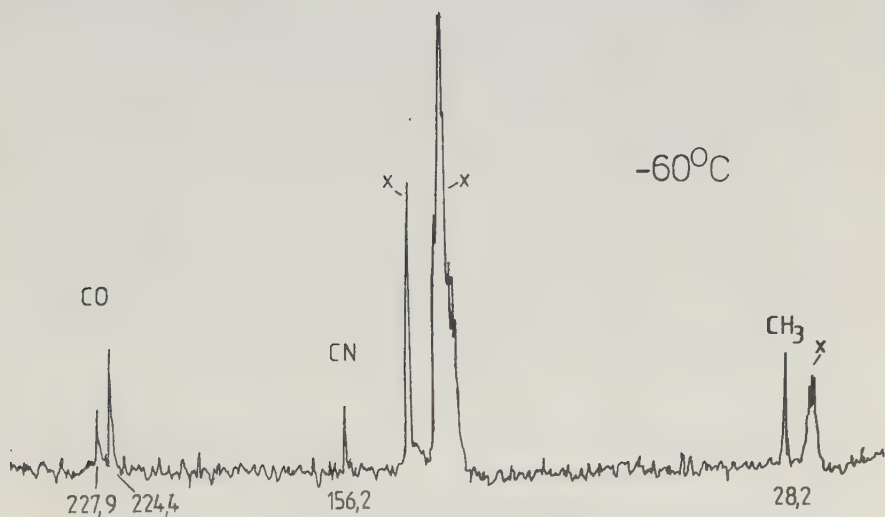
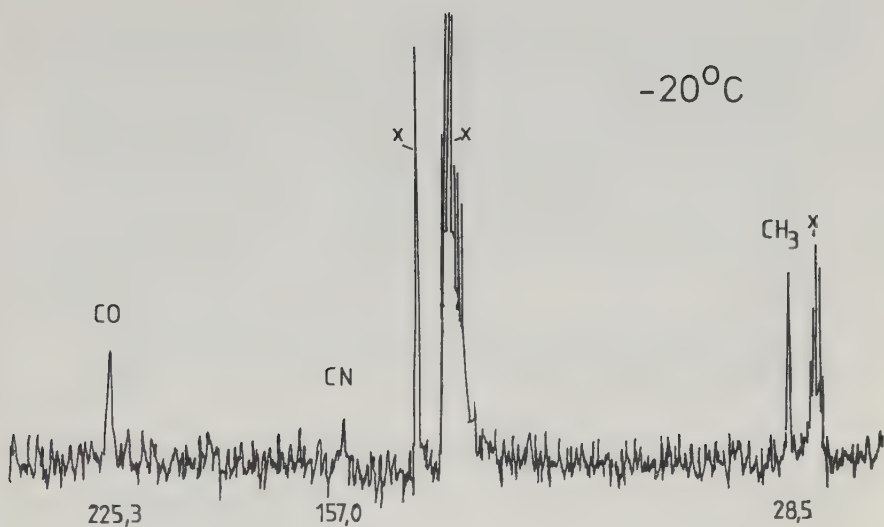


Abb. 9:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNMe}$  bei  $-20^\circ\text{C}$  und  $-60^\circ\text{C}$  in Toluol- $\text{d}_8$  (x = Toluol- $\text{d}_8$ )

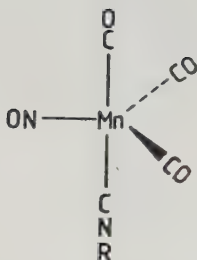


Abb. 10: Strukturvorschlag für  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )

Weiterhin geht aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eindeutig hervor, daß diese Verbindungen oberhalb  $-35^\circ\text{C}$  einen fluktuellen Charakter besitzen. Aus diesem Grunde wurden auch die temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  aufgenommen, zumal  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von diesem Komplex nicht vorliegen. Überraschenderweise zeigen die vier CO-Gruppen zwischen  $-10$  und  $-74^\circ\text{C}$  stets nur ein scharfes Signal.

Das dynamische Verhalten von fünffach koordinierten Carbonyl-Komplexen mit Metallen der VII. und VIII. Nebengruppe ist bisher nur bei verschiedenen Eisenkomplexen näher untersucht worden <sup>92-94</sup>). Vor kurzem konnte bei den ebenfalls trigonal-bipyramidal gebauten Allyl-isonitril-tricarbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums in Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  an Hand von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine Rotation des Allylliganden gegen das starre  $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ -Fragment ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{L} = \text{CNMe}, \text{CNSnMe}_3$ ) nachgewiesen werden <sup>95</sup>). Da sowohl in den Allyl-Komplexen als auch in den hier beschriebenen Nitrosyl-Ver-

bindungen neben dem Dreielektronen-Donatorliganden ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ ) bzw. NO drei CO-Gruppen und ein Isonitrilrest an das Metall gebunden sind, erscheint ein Vergleich durchaus angebracht. Dieser ergibt, daß in der Reihe  $(\text{allyl})\text{M}(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ ),  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ),  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  die Energiebarriere für den CO-Austausch abnimmt. Während die Allyl-Komplexe  $\Delta G_{\text{C}}^{\#}$ -Werte von 14 kcal/mol aufweisen, erhält man für die neuen Nitrosyl-Verbindungen  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) 11,5 bzw. 11,6 kcal/mol. Im Falle des  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$  liegt der  $\Delta G_{\text{C}}^{\#}$ -Wert unterhalb von 9 kcal/mol; die Koaleszenztemperatur des CO-Austausch wird nicht erreicht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert für das isoelektronische  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , bei dem  $\Delta G_{\text{C}}^{\#}$  kleiner als 6 kcal/mol ist <sup>96-99</sup>.

### III. Darstellung und Eigenschaften neuer Cyclopentadienyl-

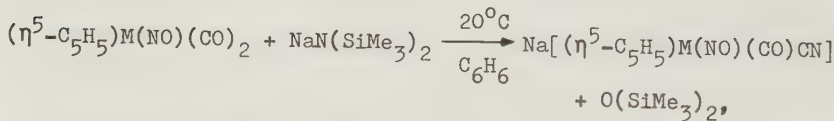
isonitril-nitrosyl-Komplexe des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$

(M = Cr, Mo, W; R = Me, Et, SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>) und

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  (M = Cr, Mo, W)

Koordinationsverbindungen der Zusammensetzung

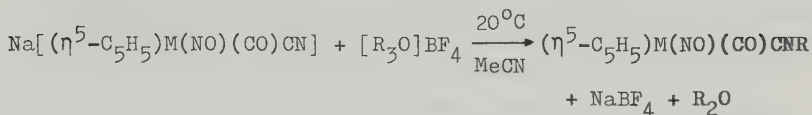
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}$  konnten von Brunner (M = Cr, Mo, W; L = PPh<sub>3</sub>)<sup>100)</sup> sowie von Herberhold und Mitarbeitern (M = Cr; L = Olefin, Acetonitril, Pyridin)<sup>101-103)</sup> durch thermische und photochemische Umsetzungen von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})_2$  mit den genannten Liganden dargestellt werden. Entsprechende Komplexe des Typs  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  (M = Cr, Mo, W; R = Me, Et, SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>) sind dagegen bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Solche Isonitril-Komplexe sind jedoch zugänglich, wenn man die von Brunner<sup>16)</sup> aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})_2$  mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  gemäß,



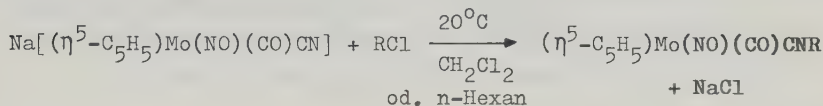
(M = Cr, Mo, W)

dargestellten Cyano-nitrosyl-carbonylmetallate alkyliert, silyliert, germyliert und stannyliert. Die Umsetzungen mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  (R = Me, Et) bzw.  $\text{RCl}$  (R = SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>) er-

folgen im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:



(M = Mo: R = Me, Et; M = Cr, W: R = Me)



(R = SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>)

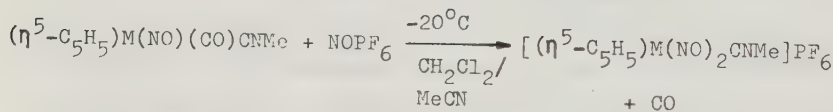
Durch diese Reaktionen konnten erstmalig auch die im unkoordinierten Zustand sehr unbeständigen Isonitrile CNSiMe<sub>3</sub>, CNGeMe<sub>3</sub> und CNSnMe<sub>3</sub> in Nitrosyl-carbonyl-Komplexen stabilisiert werden.

Die Verbindungen fallen nach deren Umkristallisation aus einem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan-Gemisch als analysenreine, orange bis tiefrote Nadeln an, die in gesättigten Kohlenwasserstoffen nur mäßig, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln dagegen sehr gut löslich sind. Während sich die Alkyl-Derivate als sehr beständig erweisen, können die silylierten, germmylierten und stannylierten Komplexe nur kurze Zeit (ca. 3 Tage) bei -25°C aufbewahrt werden. Besonders die silylierte Verbindung zersetzt sich am Licht innerhalb weniger Minuten.

In der Literatur sind eine größere Anzahl von CO-freien Kationkomplexen der Zusammensetzung  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{L}]\text{PF}_6$

(M = Cr, Mo, W) beschrieben <sup>104-106</sup>, die sich durch CO-Substitution aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CO}]\text{PF}_6$  <sup>106,107</sup> und den betreffenden Liganden (L =  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  und  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ) bilden.

Isonitrilsubstituierte Verbindungen des Typs  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  sind bis heute nicht bekannt. Sie können jedoch leicht zugänglich gemacht werden, wenn man die neuen Methylisonitril-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$  mit  $\text{NOPF}_6$  bei  $-20^\circ\text{C}$  umsetzt:



(M = Cr, Mo, W)

Die Verbindungen, die aus der Reaktionslösung zunächst als grüne, feinkristalline Niederschläge ausfallen, werden nach dem Umkristallisieren aus MeCN/Ether-Gemischen analysenrein in Form kleiner, grüner Kristallnadeln erhalten. Sie erweisen sich als luftstabil und sind in polaren Solvenzien, wie Aceton, MeCN und THF gut, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  hingegen nur mäßig löslich.

Eine entsprechende Darstellung der Kationkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})_2\text{CNR}]\text{PF}_6$  (R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ) ist nicht möglich, was in Übereinstimmung mit den Umsetzungen von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNR}$  (R =  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ,  $\text{SnMe}_3$ ) und  $\text{NOPF}_6$  steht,

die nach Versuchen von Behrens und Landgraf <sup>108)</sup> ebenfalls negativ verlaufen.

Die neuen Cyclopentadienyl-isonitril-nitrosyl-Komplexe werden analytisch, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert, im Falle der Neutralverbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  (M = Cr, Mo, W) auch massenspektroskopisch.

1. IR-Spektren von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;

$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) und

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Die kurzwelligen IR-Spektren charakterisieren die Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) eindeutig als Verbindungen mit je einer NO-, CO- und Isonitrilgruppe, da wie zu erwarten, jeweils nur eine  $\nu(\text{CN})$ -,  $\nu(\text{CO})$ - und  $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung zu beobachten ist (Tab. 4, Abb. 11).

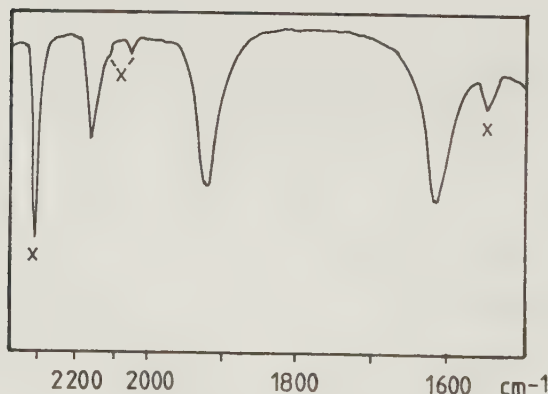
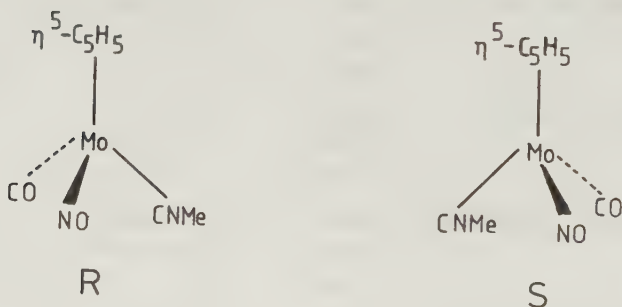


Abb. 11: IR-Spektrum von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
im Bereich von  $2360 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  ( $x = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Tab. 4: Charakteristische IR-Absorptionen von  
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$   
(M = Cr, Mo, W) in  $\text{cm}^{-1}$

| Verbindung<br>$\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | fest/KBr       | Zuord-<br>nung   |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------|------------------|
| $\text{CpCr}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$            | 2140m                          | 2128m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1920st                         | 1895st         | $\nu(\text{CO})$ |
|                                                           | 1638st                         | 1605st         | $\nu(\text{NO})$ |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$            | 2155m                          | 2148m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1923st                         | 1889st         | $\nu(\text{CO})$ |
|                                                           | 1613st                         | 1600st         | $\nu(\text{NO})$ |
| $\text{CpW}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$             | 2135m                          | 2120m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1902st                         | 1863st         | $\nu(\text{CO})$ |
|                                                           | 1594st                         | 1575st         | $\nu(\text{NO})$ |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNEt}$            | 2140m                          | 2140m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1922st                         | 1900st         | $\nu(\text{CO})$ |
|                                                           | 1613st                         | 1606st         | $\nu(\text{NO})$ |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNSiMe}_3$        | 2050m                          | 2040m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1920st                         | 1890st         | $\nu(\text{CO})$ |
|                                                           | 1617st                         | 1610st         | $\nu(\text{NO})$ |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNGeMe}_3$        | 2067m                          | 2070m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1915st                         | 1890st         | $\nu(\text{CO})$ |
|                                                           | 1612st                         | 1610st         | $\nu(\text{NO})$ |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNSnMe}_3$        | 2060m                          | 2064m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1912st                         | 1897st         | $\nu(\text{CO})$ |
|                                                           | 1608st                         | 1613st         | $\nu(\text{NO})$ |
| $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$        | 2260m                          | 2252m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1848st, 1755st                 | 1840st, 1750st | $\nu(\text{NO})$ |
| $[\text{CpMo}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$        | 2250m                          | 2250m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1800st, 1718st                 | 1800st, 1720st | $\nu(\text{NO})$ |
| $[\text{CpW}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$         | 2248m                          | 2260m          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                           | 1775st, 1700st                 | 1765st, 1682st | $\nu(\text{NO})$ |

Solche Komplexe mit vier verschiedenen Liganden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ , NO, CO, CNR) in pseudotetraedrischer Ligandenanordnung um das Zentralatom besitzen ein Asymmetriezentrum und sind daher optisch aktiv. Allerdings können mit der beschriebenen Darstellungsmethode zwangsweise nur Racemate erhalten werden. In Abb. 12 sind die absoluten Konfigurationen von (R)- und (S)-( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mo(NO)(CO)CNMe skizziert, wobei die Reihenfolge der Liganden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5 > \text{NO} > \text{CO} > \text{CNMe}$ ) entsprechend den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln <sup>103,109,110</sup> festgelegt wird.



**Abb. 12:** Absolute Konfiguration von (R)- und (S)-( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )Mo(NO)(CO)CNMe

Die Variation der Isonitrile in den Molybdänkomplexen zeigt in den Alkylisonitril-Verbindungen eine kurzweilige Frequenzverschiebung der  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen um ca.  $90\text{ cm}^{-1}$  gegenüber denjenigen in den Silyl-, Germyl- und Stannylisonitril-Derivaten und eine nahezu konstante Ban-

denlage der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Untersuchungen an den Komplexen  $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ )<sup>47)</sup> und  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ )<sup>46)</sup>. Darüber hinaus bleibt auch die Lage der  $\nu(\text{NO})$ -Bande unverändert. Für diese sprunghafte Verschiebung der  $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen kann bisher keine ausreichende Begründung gegeben werden. Sie könnte aber damit erklärt werden, daß bei den Alkylisonitril-Komplexen der N-C-Bindungsabstand (140 pm) kürzer ist, als die N-Si- (187 pm), N-Ge- (192 pm) bzw. N-Sn-Abstände (210 pm)<sup>111)</sup> bei den entsprechenden Silyl-, Germyl- und Stannyl-Derivaten. Dadurch wird das Elektronensystem der CN-Dreifachbindung im Falle der  $\text{CNSiMe}_3^-$ ,  $\text{CNGeMe}_3^-$  und  $\text{CNSnMe}_3^-$ -Isonitrile wesentlich weniger beeinflußt und demjenigen eines  $\text{CN}^-$ -Restes vergleichbar.

#### Die Isonitril-dinitrosyl-Kationkomplexe

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) zeigen im kurzwelligen IR-Bereich sowohl in Lösung als auch im Festzustand (KBr-Preßling) jeweils drei charakteristische Absorptionen, wobei diejenige über  $2200\text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei einer  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingung und die beiden intensiven Banden zwischen  $1848$  und  $1682\text{ cm}^{-1}$  den  $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen ( $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$ ) zuzuordnen sind (Tab. 4, Abb. 13). Darüberhinaus werden die drei ionischen Verbindungen durch eine intensitätsstarke Bande bei ca.  $825\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{1u}$ ) eindeutig als  $\text{PF}_6^-$ -Salze ausgewiesen.

Die extrem kurzwellige Lage der  $\nu(\text{CN})$ -Banden zeigt den

kationischen Charakter dieser Komplexe und das Vorliegen einer M-CN-Bindung.

Die IR-Spektren beweisen somit, daß es sich bei diesen neuen Kationen eindeutig um Isonitril-dinitrosyl-Komplexe handelt. Da in keinem Fall Absorptionen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zu beobachten sind, kann man darauf schließen, daß bei der Umsetzung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{NOPF}_6$  der CO-Ligand quantitativ ausgetauscht wird.

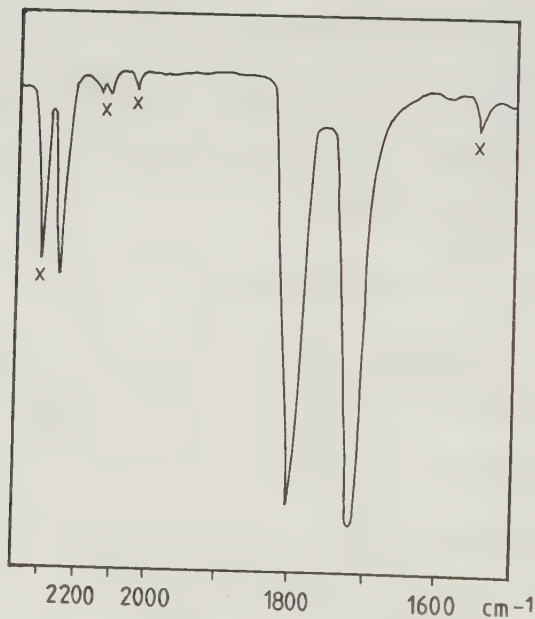


Abb. 13: IR-Spektrum von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Bereich von  $2360 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  (x =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;

$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) und

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Die neuen Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  weisen in ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jeweils zwei Singulettts auf, wobei die Signale bei tieferem Feld stets den Protonen des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Rings und die bei höherem Feld den Methylprotonen der Isonitril-liganden zuzuordnen sind (Tab. 5). Im Falle des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNEt}$  beobachtet man ein Triplett und ein Quartett für die Ethylgruppe. Der kationische Charakter von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) wird speziell an den Tieffeldverschiebungen des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signals deutlich.

Tab. 5:  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  in ppm ( $\delta$ ) rel. TMS, Lsg./ $\text{CDCl}_3$

| Verbindung<br>$\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ | Cp           | Me/Et                        |
|-----------------------------------------------------------|--------------|------------------------------|
| $\text{CpCr}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$            | 4,81 (S, 5H) | 3,31 (S, 3H)                 |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$            | 5,37 (S, 5H) | 3,47 (S, 3H)                 |
| $\text{CpW}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$             | 5,42 (S, 5H) | 3,58 (S, 3H)                 |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNEt}$            | 5,37 (S, 5H) | 3,70 (Q, 2H)<br>1,25 (T, 3H) |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNSiMe}_3$        | 5,36 (S, 5H) | 0,19 (S, 9H)                 |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNGeMe}_3$        | 5,30 (S, 5H) | 0,44 (S, 9H)                 |
| $\text{CpMo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNSnMe}_3$        | 5,43 (S, 5H) | 0,24 (S, 9H)                 |
| $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$        | 6,35 (S, 5H) | 3,60 (S, 3H)                 |
| $[\text{CpMo}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$        | 6,70 (S, 5H) | 4,00 (S, 3H)                 |
| $[\text{CpW}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$         | 6,91 (S, 5H) | 4,12 (S, 3H)                 |

### 3. Massenspektren von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;

$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ )

Die Isonitril-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{M} = \text{Mo}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ;  $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ :  $\text{R} = \text{Me}$ ) sind massenspektroskopisch an Hand ihres jeweiligen Molekülions einwandfrei identifizierbar, wobei speziell das charakteristische Isotopenmuster der Elementkombinationen Mo-Ge und Mo-Sn (Abb. 14) durch Berechnung nachgeprüft wurde.

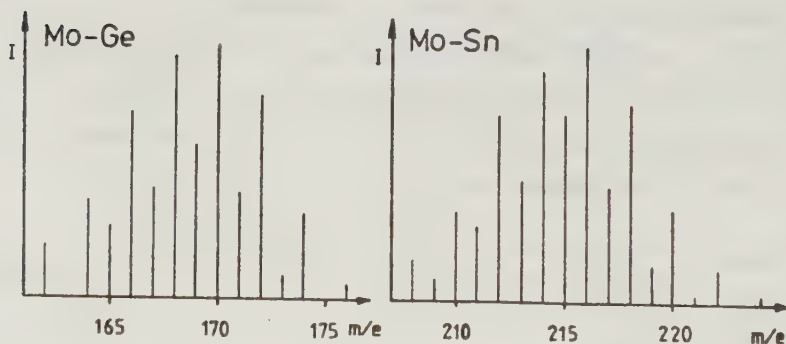


Abb. 14: Isotopenmuster der Elementkombinationen Mo-Ge und Mo-Sn

Entsprechend ihrer einfachen Zusammensetzung fragmentieren die vermessenen Verbindungen unter sukzessiver Eliminierung von CO und NO zu  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})\text{CNR}^+$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MCNR}^+$  (Tab. 6). Die anschließende Abspaltung von CNR führt zur Fragmentation  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}^+$ , für das in allen Fällen die relative Intensität

Tab. 6: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren von  $(\eta^5-C_5H_5)M(NO)(CO)CNR$

M = Mo: R = Me, Et, SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>; M = Cr, W: R = Me

| Fragment                 | Relative Intensität a) für |       |       |       |       |       |                   |                                        |
|--------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|----------------------------------------|
|                          | M = Cr                     |       | Mo    |       | W     |       | Mo                |                                        |
|                          | R = Me                     | Me    | Me    | Me    | Me    | Et    | SiMe <sub>3</sub> | GeMe <sub>3</sub> Mo SnMe <sub>3</sub> |
| $(C_5H_5)M(NO)(CO)CNR^+$ | 50,1                       | 55,5  | 90,0  | 61,1  | 98,1  | 142,8 | 16,1              |                                        |
| $(C_5H_5)M(NO)CNR^+$     | 88,7                       | 44,4  | 33,2  | 83,3  | 122,2 | 314,2 | 33,9              |                                        |
| $(C_5H_5)WCNR^+$         | 99,5                       | 51,1  | 44,5  | 38,9  | 88,9  | 243,9 | 19,6              |                                        |
| $(C_5H_5)M^+CNR^+$       | 100,0                      | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0             |                                        |
| $M^+$                    | 41,9                       | 77,8  | 93,3  | 55,6  | b)    | b)    | b)                |                                        |
| $C_5H_5^+$               | 98,4                       | b)    | b)    | 57,5  | 22,3  | b)    | 8,1               |                                        |
|                          | 27,5                       | 45,5  | 22,4  | 27,7  | 111,5 | 371,4 | 39,3              |                                        |

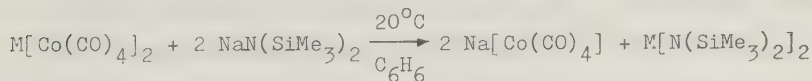
a) bezogen auf  $^{52}Cr$ ,  $^{98}Mo$ ,  $^{184}W$ ,  $^{74}Ge$ ,  $^{120}Sn$ ; b) wegen Überlagerung ist die Intensität nicht zu ermitteln

100% zugrundegelegt wird. Die aus den Komplexen  
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) durch  
Methylabspaltung aus den noch komplex gebundenen Isonitril-  
liganden entstehenden Fragmente sind übersichtshalber nicht  
in Tab. 6 aufgeführt. Die mit b) bezeichneten Intensitäten  
können wegen Überlagerung der entsprechenden Fragmente nicht  
exakt ermittelt werden.

IV. Darstellung und Eigenschaften neuer  $\text{SnPh}_2$ - und  $\text{PbPh}_2$ -  
verbrückter Dicyano-oktacarbonyldimanganate und ihrer  
Isonitril-Derivate

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Verhalten von Metallcarbonyl-Komplexen mit verschiedenartigen Metall-Metall-Bindungen gegenüber  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ . Hierbei steht die Frage im Vordergrund, inwieweit bei solchen Reaktionen eine Spaltung der Metall-Metall-Bindungen oder die Überführung eines CO-Liganden in das isoelektronische  $\text{CN}^-$ -Anion unter Erhalt der Metall-Metall-Bindungen erfolgt.

Zu einer Spaltung der Metall-Metall-Bindungen kommt es, wenn man die Kobaltcarbonyl-Komplexe  $(\text{OC})_4\text{Co-M-Co}(\text{CO})_4$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ ) <sup>112)</sup> mit linearen Co-Cd-Co- bzw. Co-Hg-Co-Bindungen mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  umsetzt, wobei einerseits das schwerlösliche  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  ausfällt und andererseits die bereits bekannten, äußerst hydrolyse- und lichtempfindlichen Bis-(trimethylsilyl)-amid-Derivate des Cadmiums bzw. Quecksilbers,  $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ ) <sup>113,114)</sup>, gebildet werden:

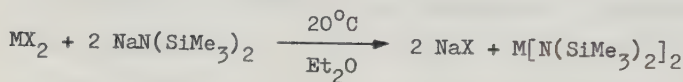


( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ )

Letztere lassen sich durch Destillation aus dem benzollös-

lichen Rückstand abtrennen und massenspektroskopisch identifizieren.

Die Reaktion von  $M[Co(CO)_4]_2$  ( $M = Cd, Hg$ ) ist mit der von Wannagat und Mitarbeitern <sup>113)</sup> beschriebenen Darstellung von  $Cd[N(SiMe_3)_2]_2$  bzw.  $Hg[N(SiMe_3)_2]_2$  aus  $CdX_2$  bzw.  $HgX_2$  ( $X = Br, J$ ) mit  $NaN(SiMe_3)_2$  zu vergleichen:

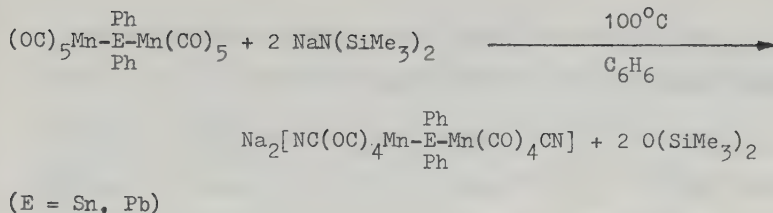


( $M = Cd, Hg$ ;  $X = Br, J$ )

Alle diese Umsetzungen beruhen nämlich auf einem nucleophilen Angriff des  $NaN(SiMe_3)_2$  auf das  $Cd$ - bzw.  $Hg$ -Atom, wobei die schwach nucleophilen Gruppen ( $Co(CO)_4$  <sup>115,116)</sup> bzw.  $Br, J$ ) durch den stark nucleophilen  $N(SiMe_3)_2$ -Rest <sup>117)</sup> ersetzt werden.

Eine Übertragung dieser Reaktionen auf die Mangancarbonyl-Komplexe  $(OC)_5Mn-Cd-Mn(CO)_5$  <sup>118)</sup> und  $(OC)_5Mn-Hg-Mn(CO)_5$  <sup>119)</sup> ist deswegen nicht möglich, weil sie in  $C_6H_6$  nur äußerst schwer löslich sind.

Setzt man dagegen die sehr gut benzollöslichen  $SnPh_2$ - und  $PbPh_2$ -verbrückten Dimangandekacarbonyle  $(OC)_5Mn-EPh_2-Mn(CO)_5$  ( $E = Sn, Pb$ ) <sup>51,52)</sup> mit  $NaN(SiMe_3)_2$  im Molverhältnis 1 : 2 um, so erfolgt keine Spaltung der  $Mn-Sn-Mn$ - bzw.  $Mn-Pb-Mn$ -Bindungen; vielmehr wird an jedem der beiden Manganatome ein  $CO$ -Ligand in das isoelektronische  $CN^-$ -Anion umgewandelt:



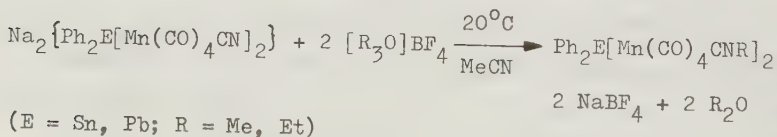
Damit ist es erstmalig gelungen, in einem zweikernigen Metallcarbonyl-Komplex zwei CO-Liganden in zwei  $\text{CN}^-$ -Anionen zu überführen, was deswegen von besonderer Bedeutung ist, weil bei den entsprechenden Reaktionen von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  und  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$  nur die jeweiligen Monocyano-enneacarbonyldimetallate  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CN}]^-$ ,  $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\text{CN}]^-$  und  $[(\text{OC})_5\text{MnRe}(\text{CO})_4\text{CN}]^-$  gebildet werden. Die  $\text{SnPh}_2$ - bzw.  $\text{PbPh}_2$ -verbrückten Dicyano-oktacarbonyldimetallate erhält man hierbei in Ausbeuten bis zu 85%. Bemerkenswerterweise gelingt es nicht, die eigentlich erwarteten Monocyano-enneacarbonyldimanganate  $[(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{EPh}_2-\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]^-$  (E = Sn, Pb) zu isolieren, auch dann nicht, wenn man die Umsetzungen von  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  im Molverhältnis 1 : 1 durchführt. Bei solchen Reaktionen entstehen ebenfalls die Dicyano-Komplexe, während die Hälfte der eingesetzten Metallcarbonyl-Verbindungen unverändert zurückbleibt.

Der nucleophile Angriff des  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  auf zwei CO-Gruppen beruht zweifelsohne auf der durch die Phenylgruppen bedingten relativ guten Löslichkeit der zunächst gebildeten, jedoch nicht isolierbaren Monocyano-Anionen in  $\text{C}_6\text{H}_6$ , wodurch

eine weitere Reaktion mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  zum schwerlöslichen  $\text{Na}_2[\text{NC}(\text{OC})_4\text{Mn-EPh}_2\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]$  möglich wird.

Die beige bzw. dunkelbraunen, mikrokristallinen, sehr luftempfindlichen Salze lösen sich gut in polaren Solvenzien, wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{MeCN}$ , Aceton und THF. Solche Lösungen sind aber, auch unter Luftausschluß, nur kurzzeitig beständig und erweisen sich vor allem bei der Bleiverbindung als sehr lichtempfindlich.

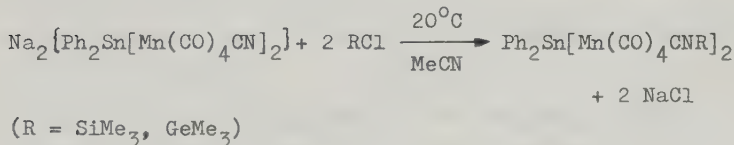
Die beschriebenen  $\text{SnPh}_2$ - bzw.  $\text{PbPh}_2$ -verbrückten Dicyano-oktacobonyldimanganate eignen sich in hervorragender Weise zur Darstellung neuer Diisonitril-oktacobonyldimangan-Komplexe. Während die Reaktionen dieser Anionen mit  $\text{MeJ}$  nur unvollständig verlaufen, führen die Umsetzungen mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) in guten Ausbeuten zu den entsprechenden kristallinen Dialkylisonitril-Verbindungen  $\text{RNC}(\text{OC})_4\text{Mn-EPh}_2\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ :



Die hellgelben, kristallinen, luftbeständigen Zinn- bzw. roten luft- und lichtempfindlichen Bleikomplexe sind in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von gesättigten Kohlenwasserstoffen, gut löslich.

Die gelben, kristallinen Silyl- und Germylisonitril-Ver-

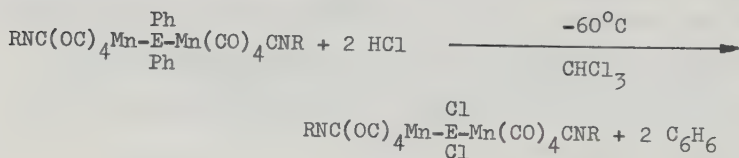
bindungen  $\text{RNC(OC)}_4\text{Mn-SnPh}_2\text{-Mn(CO)}_4\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3$ ), die ein ähnliches Löslichkeitsverhalten wie die alkylierten Komplexe aufweisen, jedoch wesentlich unbeständiger sind, erhält man durch Umsetzung von  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn(CO)}_4\text{CN}]_2\}$  mit  $\text{RCl}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3$ ) in  $\text{MeCN}$ :



Eine direkte Substitution von  $\text{CO}$  im  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn(CO)}_5]_2$  ist bisher nur mit  $\text{PPh}_3$  gelungen, wobei  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn(CO)}_4\text{PPh}_3]_2$  gebildet wird <sup>120)</sup>. Im übrigen erhielten Haupt und Mitarbeiter <sup>120)</sup>  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn(CO)}_4\text{PPh}_3]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) auch durch Umsetzung von  $\text{Na}[\text{Mn(CO)}_4\text{PPh}_3]$  mit  $\text{Ph}_2\text{ECl}_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ). Die entsprechenden Komplexe, die an Stelle von  $\text{PPh}_3$  Isonitrile am Mangan koordiniert haben, konnten dagegen auf diesen Wegen bisher nicht zugänglich gemacht werden. Vor kurzem erhielt Adams <sup>121)</sup> bei den Reaktionen von  $[\text{Mn(CO)}_{5-x}(\text{CNMe})_x]^-$  mit  $\text{Ph}_3\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $x = 1 - 3$ ) und  $\text{HgI}_2$  die Isonitril-Verbindungen  $\text{Ph}_3\text{EMn(CO)}_{5-x}(\text{CNMe})_x$  und  $\text{Hg}[\text{Mn(CO)}_{5-x}(\text{CNMe})_x]_2$ .

Durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die Lösungen von  $\text{RNC(OC)}_4\text{Mn-EPh}_2\text{-Mn(CO)}_4\text{CNR}$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  lassen sich, im Sinne der früher bereits in der Literatur beschriebenen Arbeitsmethodik <sup>51,52,122,123)</sup>, am Zinn bzw.

Blei gebundene Phenylgruppen gegen Chlor austauschen:



(E = Sn, Pb; R = Me, Et)

Auf diese Weise konnten somit erstmalig  $\text{SnCl}_2$ - bzw.  $\text{PbCl}_2$ -verbrückte Diisonitril-oktacarbonyldimangan-Komplexe dargestellt werden. Entsprechende Versuche mit den  $\text{CNSiMe}_3$ - und  $\text{CNGeMe}_3$ -substituierten Verbindungen verliefen dagegen negativ. Die hellgelben Dichlorozinn-Komplexe sind gegenüber Licht und Luft wesentlich stabiler als die entsprechenden hellroten Bleiverbindungen.

Die neuen  $\text{SnPh}_2$ - und  $\text{PbPh}_2$ -verbrückten Dicyano-oktacarbonyldimanganate sowie die Isonitril-Komplexe  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (R = Me, Et,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ) bzw.  $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (R = Me, Et) und  $\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn, Pb; R = Me, Et) werden analytisch, schwingungs- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Von sämtlichen kovalenten Zinnverbindungen werden auch die Massenspektren beschrieben. Schließlich wird von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

# 1. Schwingungsspektren der neuen zinn- und bleiverbrückten

## Dicyano-oktacarbonyldimanganate und ihrer Isonitril-

### Derivate

Sowohl die beiden anionischen Komplexe  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) als auch die Neutralverbindungen  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}: \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3; \text{E} = \text{Pb}: \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) und  $\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}: \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) sind im kurzwelligen IR-Bereich durch eine oder zwei  $\nu(\text{CN})$ - und 4 - 8  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen charakterisiert (Tab. 7 und Tab. 8).

Da allen Verbindungen zwei  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]^-$ - bzw. zwei  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ -Gruppen gemeinsam sind, dürfen demnach bei Anwendung der "Methode der lokalen Symmetrie" höchstens soviele  $\nu(\text{CN})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Banden auftreten, wie sich aus der Summe der beiden einzelnen Carbonylmanganat-Reste ergibt. Hierbei sind zunächst die beiden möglichen Geometrien des  $\text{X}_2\text{EMn}(\text{CO})_4\text{L}$ -Fragments ( $\text{X} = \text{Ph}, \text{Cl}; \text{L} = \text{CN}^-, \text{CNR}$ ), nämlich cis- und trans-Anordnung der  $\text{CN}^-$ - bzw.  $\text{CNR}$ - und  $\text{X}_2\text{E}$ -Liganden zu unterscheiden, die zum einen  $\text{C}_s$ - ( $3 \text{ A}' + \text{A}''$ ) und zum anderen  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie ( $\text{A}_1 + \text{E}$ ) besitzen. Insgesamt sind deshalb bei der Kombination zweier  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}$ -Reste die drei Isomeren cis-cis, cis-trans und trans-trans denkbar (Abb. 15), die sich durch die Anzahl ihrer CO-Banden unterscheiden.

So sollten im Falle einer cis-cis-Anordnung maximal 8  $\nu(\text{CO})$ -

Tab. 7: Charakteristische Absorptionen in den IR-Spektren der  $\text{SnPh}_2$ - und  $\text{PbPh}_2$ -verbrückten Dicyano-oktacobonyldimanganate in  $\text{cm}^{-1}$

| Verbindung                                                               | Lsg./THF                                                | Lsg./MeCN                                        | fest/KBr                       | Zuordnung        |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | 2110s                                                   | 2103s                                            | 2090s                          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                                          | 2038s-m, 2017m,<br>1982Sch, 1952sst,<br>1938Sch, 1915st | 2036s-m, 2012Sch,<br>1985Sch, 1945sst,<br>1913st | 2040Sch, 2020m,<br>1935sst, b  | $\nu(\text{CO})$ |
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | 2110s                                                   | 2100s                                            | 2090s                          | $\nu(\text{CN})$ |
|                                                                          | 2040m, 2015m-st,<br>1960sst, 1950Sch,<br>1915m-st       | 2030s-m, 2010m,<br>1955st, 1938Sch,<br>1913st    | 2030Sch, 2010st,<br>1920sst, b | $\nu(\text{CO})$ |

Tab. 8: Charakteristische Absorptionen in den Schwingungsspektren der  $\text{EPh}_2$ - und  $\text{ECl}_2$ -verbrückten

Diisonitriloktacobonyldimangan-Verbindungen in  $\text{cm}^{-1}$  (E = Sn, Pb)

| Verbindung                                                  | IR                                  |                                                          |                                                                    | Raman/<br>fest                                                    | Zuord-<br>nung     |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------|
|                                                             | Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$      | Lsg./ $\text{CCl}_4$                                     | fest/KBr                                                           |                                                                   |                    |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$ | 2188s-m                             | 2188s-m                                                  | 2214Sch, 2204s                                                     | 2211m, 2205m                                                      | $\nu(\text{CN})$   |
|                                                             | 2056s-m, 2030m,<br>1975st, 1945m-st | 2058s-m, 2038m,<br>1988Sch, 1980st,<br>1968Sch, 1945m-st | 2060s, 2040m,<br>1993Sch, 1980Sch,<br>1960st, 1945m-st,<br>1939Sch | 2050m, 2026s-m,<br>1998s, 1977st,<br>1964m, 1953m-st,<br>1936m-st | $\nu(\text{CO})$   |
|                                                             |                                     |                                                          | 199sst, 162m x)                                                    | 190s, 168st                                                       | $\nu(\text{SnMn})$ |
| $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$ | 2190s                               | 2210Sch, 2183m                                           | 2218Sch, 2205m                                                     | 2215m, 2207m                                                      | $\nu(\text{CN})$   |
|                                                             | 2053s-m, 2030m,<br>1978st, 1964m    | 2052m, 2030st,<br>1982sst, 1968Sch,<br>1952m-st          | 2052m, 2028st,<br>1977Sch, 1960st,<br>1942st, 1937st               | 2054m, 2028s-m,<br>2005s, 1981m-st,<br>1971s, 1955m-st,<br>1941m  | $\nu(\text{CO})$   |
|                                                             |                                     |                                                          | 176m, 144m x)                                                      | 171s, 142st                                                       | $\nu(\text{PbMn})$ |

Tab. 8 (Fortsetzung)

| Verbindung                                                                | IR                                   |                                                        |                                                                                  | Raman/<br>fest                                                                    | Zuord-<br>nung |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
|                                                                           | Lsg./CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Lsg./CCl <sub>4</sub>                                  | fest/KBr                                                                         |                                                                                   |                |
| Ph <sub>2</sub> Sn[Mn(CO) <sub>4</sub> CNEt] <sub>2</sub>                 | 2200Sch, 2178s-m                     | 2200ss, 2180m                                          | 2205Sch, 2190m                                                                   | 2203m-st, 2190st                                                                  | ν(CN)          |
|                                                                           | 2050s-m, 2033m,<br>1978st, 1950m     | 2058m, 2039m,<br>1988Sch, 1982sst,<br>1970Sch, 1954st  | 2058m, 2035m,<br>1980Sch, 1970st,<br>1954st, 1940st                              | 2046m, 2042s,<br>1981Sch, 1972sst,<br>1963Sch, 1952m,<br>1938st                   | ν(CO)          |
| Ph <sub>2</sub> Pb[Mn(CO) <sub>4</sub> CNEt] <sub>2</sub>                 | 2200Sch, 2179s                       | 2200ss, 2178s                                          | 2213m, 2207m                                                                     | 192s, 165st                                                                       | ν(SnMn)        |
|                                                                           | 2052s-m, 2028m,<br>1979st, 1945m     | 2055m, 2029st,<br>1982sst, 1967Sch,<br>1950m-st        | 2053m, 2022m-st,<br>1986Sch, 1977st,<br>1951st, 1942st                           | 2211m, 2208m<br>2055m, 2023s-m,<br>2002s, 1983m-st,<br>1947s, 1956m-st,<br>1941st | ν(CN)<br>ν(CO) |
| Ph <sub>2</sub> Sn[Mn(CO) <sub>4</sub> CNSiMe <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> | 2109s, 2090m                         | 2102s, 2080m                                           | 180st, 146m x)                                                                   | 179s, 144st                                                                       | ν(PbMn)        |
|                                                                           | 2038m, 2030st,<br>1980sst, 1955st    | 2032m, 2028st,<br>1990Sch, 1984sst,<br>1970Sch, 1955st | 2110s, 2092m<br>2042m, 2030s-m,<br>2000m, 1977st,<br>1966st, 1952Sch,<br>1944sst | 2112m, 2093m<br>2047s, 2041s,<br>2029m, 1999m,<br>1981st, 1964s,<br>1945s         | ν(CN)<br>ν(CO) |
|                                                                           |                                      |                                                        | 196st, 165m x)                                                                   | 199s, 161sst                                                                      | ν(SnMn)        |

Tab. 8 (Fortsetzung)

| Verbindung                                                              | IR                                   |                                                         |                                                                                           | Raman/<br>fest                                                                   | Zuord-<br>nung     |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
|                                                                         | Isg./CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Isg./CCl <sub>4</sub>                                   | fest/KBr                                                                                  |                                                                                  |                    |
| Ph <sub>2</sub> Sn[Mn(CO) <sub>4</sub> CNMe <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> | 2110s, 2099m                         | 2100s, 2088m                                            | 2103s, 2092m                                                                              | 2110m, 2097m                                                                     | v(CN)              |
|                                                                         | 2039m-st, 2026m,<br>1975sst, 1947st  | 2035m, 2022st,<br>1985Sch, 1975sst,<br>1965Sch, 1949sst | 2038m, 2020st,<br>1995m, 1974st,<br>1965st, 1955st,<br>1943Sch, 1935sst<br>190st, 163m x) | 2040s-m, 2023m,<br>1983m, 1972m-st,<br>1963s-m, 1950st,<br>1930s<br>185m, 158sst | v(CO)              |
| Cl <sub>2</sub> Sn[Mn(CO) <sub>4</sub> CNMe] <sub>2</sub>               | 2203m                                | 2200m                                                   | 2210Sch, 2200m                                                                            | 2216, 2202Sch                                                                    | v(CN)              |
|                                                                         | 2089m, 2055st,<br>2000sst, 1975Sch   | 2080s-m, 2060m,<br>2018Sch, 2010sst,<br>1995Sch, 1972m  | 2074Sch, 2058st,<br>2010Sch, 1995sst,<br>1975st<br>290st, b x)<br>209st, 185s             | 2077m, 2052st,<br>1998s-m, 1974st<br>302Sch, 291m<br>210s, 179sst                | v(CO)              |
| Cl <sub>2</sub> Pb[Mn(CO) <sub>4</sub> CNMe] <sub>2</sub>               | 2212m                                | 2210s, 2190s                                            | 2222Sch, 2210m                                                                            | 2221m, 2213m                                                                     | v(CN)              |
|                                                                         | 2090m, 2065st,<br>2018st, 1980Sch    | 2082s, 2058m,<br>2030Sch, 2018st,<br>1971m              | 2077m, 2056st,<br>2020m-st, 2000st,<br>1990st, 1976sst<br>254st, 243st x)<br>173m, 145s   | 2080st, 2052s,<br>2016sst, 1981st<br>256s, 240s<br>170s, 149st                   | v(CO)              |
|                                                                         |                                      |                                                         |                                                                                           |                                                                                  | v(PbCl)<br>v(PbMn) |

Tab. 8 (Fortsetzung)

| Verbindung                                                             | IR                                                  |                                                                  |                                                                                                     | Raman/<br>fest                                                                  | Zuord-<br>nung                       |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|                                                                        | Lsg./CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                | Lsg./CCl <sub>4</sub>                                            | fest/KBr                                                                                            |                                                                                 |                                      |
| Cl <sub>2</sub> Sn[Mn(CO) <sub>4</sub> CN <sub>Et</sub> ] <sub>2</sub> | 2202Sch, 2188m<br>2079m, 2055st,<br>2000st, 1975Sch | 2202Sch, 2187s-m<br>2075s-m, 2055m,<br>2005st, 1990Sch,<br>1969m | 2208Sch, 2193m<br>2073Sch, 2058st,<br>2005Sch, 1986st,<br>1975st<br>298Sch, 288sst x)<br>210m, 185s | 2212m, 2207s<br>2073m, 2048st,<br>1993s-m, 1969st<br>302s, 290m<br>214s, 176sst | v(CN)<br>v(CO)<br>v(SnCl)<br>v(SnMn) |
| Cl <sub>2</sub> Pb[Mn(CO) <sub>4</sub> CN <sub>Et</sub> ] <sub>2</sub> | 2210m, 2192s<br>2084m, 2060st,<br>2011sst, 1976Sch  | 2208s, 2190s<br>2081s, 2061m,<br>2027Sch, 2015st,<br>1965m       | 2210m, 2192s<br>2079m, 2053st,<br>2010st, 1990st,<br>1976sst<br>249st, 240st x)<br>178m, 143s       | 2226m, 2214m<br>2083st, 2050s<br>2016st, 1980st<br>257s, 242s<br>170m, 146st    | v(CN)<br>v(CO)<br>v(PbCl)<br>v(PbMn) |

x) in Polyethylen

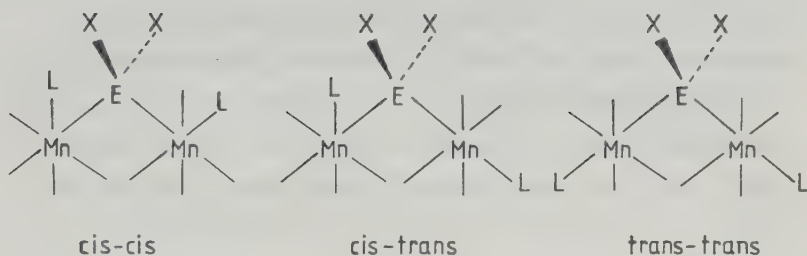


Abb. 15: Mögliche Isomere in den verbrückten Komplexen



Banden auftreten, während das cis-trans- bzw. trans-trans-Isomere nur jeweils 6 bzw. 4  $\nu(CO)$ -Banden aufweisen sollte. Tatsächlich findet man in den Lösungsspektren eine oder zwei  $\nu(CN)$ - und je nach Polarität des Lösungsmittels 4 - 6  $\nu(CO)$ -Banden, in den Festkörperspektren (KBr) in der Regel zwei  $\nu(CN)$ - und 5 - 8  $\nu(CO)$ -Absorptionen. Da sämtliche hier diskutierten Verbindungen, abgesehen von den kurzwelligen Verschiebungen bei den Chloro-Derivaten und den langwelligen Verschiebungen bei den anionischen Komplexen, im Bereich von  $2300 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  nahezu identische Lösungs- und Festkörperspektren ergeben, sei im folgenden lediglich auf die IR-Spektren des  $Ph_2Sn[Mn(CO)_4CNMe]_2$  näher eingegangen, dessen Röntgenstruktur später beschrieben wird. Das  $CH_2Cl_2$ -Lösungsspektrum dieses Komplexes zeigt infolge der hohen Halbwertsbreite lediglich eine  $\nu(CN)$ - und 4  $\nu(CO)$ -Banden, wobei das

typische Muster eines cis-substituierten Tetracarbonyl-Komplexes zu beobachten ist <sup>124</sup>). Da man im  $\text{CCl}_4$ -Spektrum aber noch zwei weitere  $\nu(\text{CO})$ -Banden als Schultern der Hauptabsorption findet, kann man davon ausgehen, daß in Lösung nur das cis-cis-Isomere auftritt. Da weiterhin das  $\text{CCl}_4$ -Lösungsspektrum sowohl in der Bandenlage als auch in den Intensitäten nahezu mit dem Festkörperspektrum (KBr) identisch ist und sich dieses im wesentlichen nur durch eine zusätzliche Schulter der langwelligsten Hauptabsorption unterscheidet, muß beim  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  auch im Festzustand eine cis-cis-Verknüpfung der beiden  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Reste vorliegen.

Aus den IR-Spektren der neuen Komplexe geht damit eindeutig hervor, daß einerseits cis-Isonitril-tetracarbonyl-Derivate vorliegen und andererseits zwei solche Carbonylmetaillreste in diesen Verbindungen vorhanden sein müssen.

Für die weitere Charakterisierung der  $\text{EPh}_2$ - bzw.  $\text{ECl}_2$ -verbrückten Diisonitril-oktacarbonyldimangan-Komplexe ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) sind die Ramanspektren im langwelligen Bereich und die FIR/Polyethylen-Spektren von entscheidender Bedeutung (Tab. 8). Diese zeigen nämlich, daß stets zwei  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ -Gruppen an das Zinn bzw. Blei gebunden sind, da meist zwei  $\nu(\text{EMn})$ -Valenzschwingungen ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ) zu beobachten sind, wobei die  $\nu_a(\text{EMn})$ -Bande in den Ramanspektren im allgemeinen nur äußerst schwach registriert wird. Während in der Literatur Frequenzen für Sn-Mn-Valenzschwingungen hinreichend be-

kannt sind <sup>125-128</sup>), konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig  $\nu(\text{PbMn})$ -Werte ermittelt werden, die erwartungsgemäß gegenüber den  $\nu(\text{SnMn})$ -Frequenzen um ca.  $20 - 40 \text{ cm}^{-1}$  langwellig verschoben sind (Tab. 8). Bei den Chloro-Derivaten zeigen sich in den FIR- und langwelligen Ramanspektren neben den Metall-Metall-Schwingungen auch die  $\nu(\text{ECl})$ -Banden ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ). Dabei beweist das Auftreten von jeweils zwei Valenzschwingungen ( $\nu_a$  und  $\nu_s$ ), daß zwei Halogenatome an das Zinn bzw. Blei gebunden sind. Im Falle der  $\text{SnPh}_2$ - bzw.  $\text{PbPh}_2$ -Verbindungen beobachtet man zwischen  $300 - 200 \text{ cm}^{-1}$  zwei oder drei charakteristische Banden für die  $\delta(\text{EPh})$ - bzw.  $\gamma_2(\text{EPh})$ -Schwingungen, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Tab. 8 aufgeführt sind.

Somit ergibt sich aus den langwelligen Schwingungsspektren der verbrückten Isonitril-Komplexe eindeutig, daß an das Zinn- bzw. Bleizentralatom jeweils zwei Manganatome und im Falle der Chloro-Derivate auch zwei Chloratome koordiniert sind.

## 2. $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der neuen zinn- und bleiverbrückten

### Dicyano-oktacarbonyldimanganate und ihrer Isonitril-

#### Derivate

Die Komplexe  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ),  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}: \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3$ ;  $\text{E} = \text{Pb}: \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) und  $\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}: \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) zeigen in erster Näherung sehr einfache  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, in denen 1 - 4 Signalgruppen auftreten (Tab. 9). Während den Komplexen mit Phenylgruppen je zwei charakteristische Multipletts bei tiefem Feld gemeinsam sind, unterscheiden sich die Isonitril-Derivate durch die typischen Signale der Methyl-, Ethyl- und Trimethylsilyl- bzw. Trimethylgermylgruppen (Tab. 9). Bemerkenswert ist das Auftreten von zwei getrennten komplizierten Multipletts für die Phenylprotonen, die ein  $\text{AA}'\text{BB}'\text{C}$ -Spinsystem bilden <sup>129)</sup>, wobei die Signalgruppe bei tieferem Feld auf Grund des Integrationsverhältnisses stets den beiden ortho-Wasserstoffen und das Multiplett bei höherem Feld den drei Wasserstoffen in meta- und para-Stellung zugeordnet werden können.

Bei den Chloro-Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) können im Phenylprotonen-Bereich keine Signale beobachtet werden, womit eindeutig die vollständige Abspaltung der Phenylgruppen in den Ausgangsverbindungen  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}: \text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) durch  $\text{HCl}$  bewiesen

Tab. 9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der verbrückten Dicyano-oktacarbonyl-  
dimanganate und ihrer Isonitril-Derivate

| Verbindung                                                               | Solvens                    | Chemische Verschiebung ( $\delta$ )<br>in ppm |               |                          |
|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|---------------|--------------------------|
|                                                                          |                            | $\text{C}_6\text{H}_5$                        | $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3$            |
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 7,99 M(4H)<br>7,18 M(6H)                      |               |                          |
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 8,05 M(4H)<br>7,21 M(6H)                      |               |                          |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$              | $\text{CDCl}_3$            | 7,82 M(4H)<br>7,45 M(6H)                      |               | 2,95 S<br>2,74 S(6H)     |
|                                                                          | $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ | 7,78 M(4H)<br>7,44 M(6H)                      |               | 3,31 S(3H)<br>3,10 S(3H) |
| $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$              | $\text{CDCl}_3$            | 7,90 M(4H)<br>7,53 M(6H)                      |               | 2,98 S<br>2,85 S(6H)     |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$              | $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ | 7,82 M(4H)<br>7,49 M(6H)                      | 3,35 M(4H)    | 1,00 T(6H)               |
|                                                                          | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 7,97 M(4H)<br>7,54 M(6H)                      | 3,40 M(4H)    | 1,04 T(6H)               |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNSiMe}_3]_2$          | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 7,89 M(4H)<br>7,44 M(6H)                      |               | 0,17 S(18H)              |
|                                                                          | $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ | 7,90 M(4H)<br>7,44 M(6H)                      |               | 0,49 S(18H)              |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$              | $\text{CDCl}_3$            |                                               |               | 3,32 S(6H)               |
| $\text{Cl}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$              | $\text{CDCl}_3$            |                                               |               | 3,49 S(6H)               |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$              | $\text{CDCl}_3$            |                                               | 3,62 Q(4H)    | 1,19 T(6H)               |
| $\text{Cl}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$              | $\text{CDCl}_3$            |                                               | 3,72 Q(4H)    | 1,22 T(6H)               |

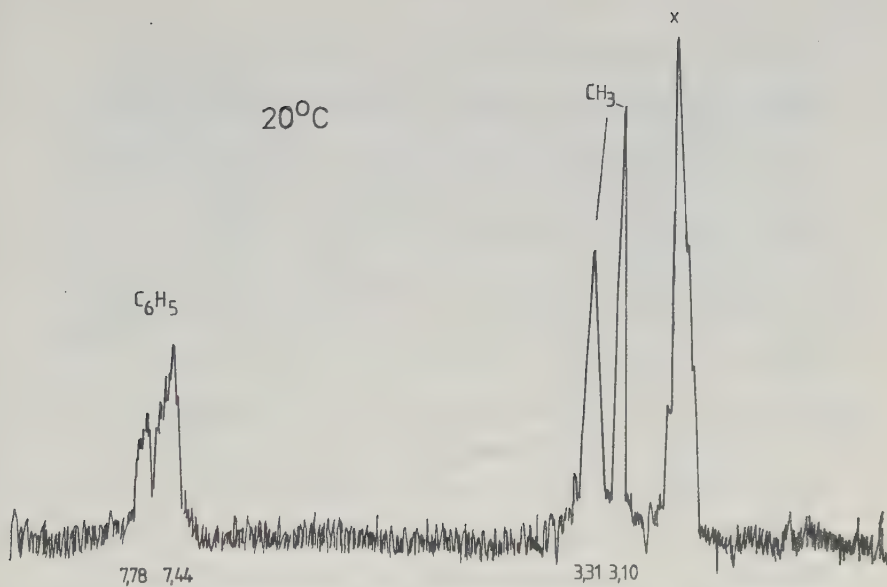
(M = Multiplett, Q = Quartett, S = Singulett, T = Triplett)

wird.

Bemerkenswert ist weiter, daß bei den Phenyl-Derivaten  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) die Resonanzsignale der Methyl- und Ethylreste nicht den erwarteten Methyl- und Ethyl-Mustern entsprechen, sondern daß im Falle der beiden Methylisonitril-Derivate für die Methylprotonen stets zwei Singulets beobachtet werden und im Falle der Ethylisonitril-Verbindungen für die Methylenprotonen nicht ein Quartett auftritt, sondern eine Signalgruppe, die in erster Näherung als Quintett infolge Überlagerung zweier Quartetts aufzufassen ist. Am  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  konnte darüberhinaus gezeigt werden, daß bei Temperaturen oberhalb  $70^\circ\text{C}$  die beiden Singulets sich zu einem Signal vereinigen (Abb. 16). Aus der Röntgenstrukturanalyse des  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  (siehe unten) folgt, daß die Moleküle im Kristallverband keinerlei Symmetrieelemente besitzen; sie bilden eine asymmetrische Einheit. Weiterhin findet man, daß die beiden Methylisonitril-Liganden unterschiedliche konformative Stellungen zu den Phenylresten einnehmen. Somit zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Ergebnisse in Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur, daß auch in Lösung die Isonitrilliganden unterschiedliche magnetische Umgebungen besitzen, d. h. unterscheidbare konformative Stellungen im Molekül einnehmen. Auf Grund der komplexen Multiplettsignale der Phenylprotonen ist dieser Effekt bei den Phenylresten nicht zu beobachten.

Geht man davon aus, daß in Lösung die gleiche Konformation

20°C



70°C

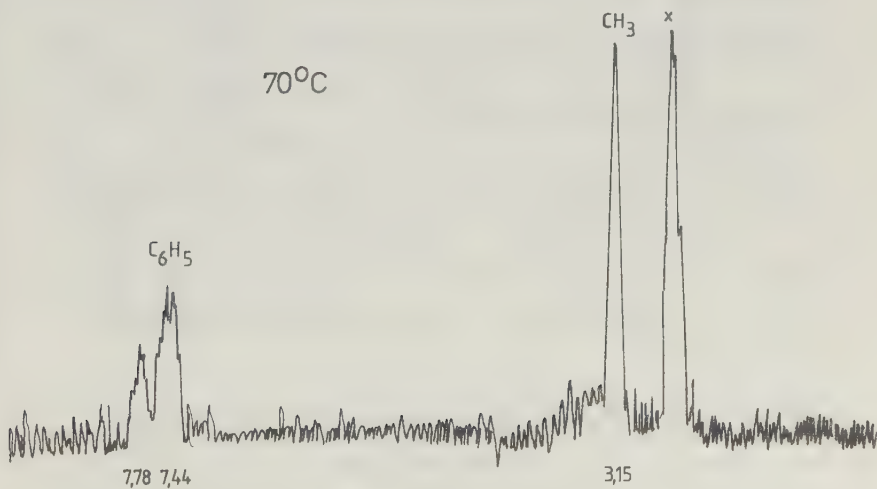
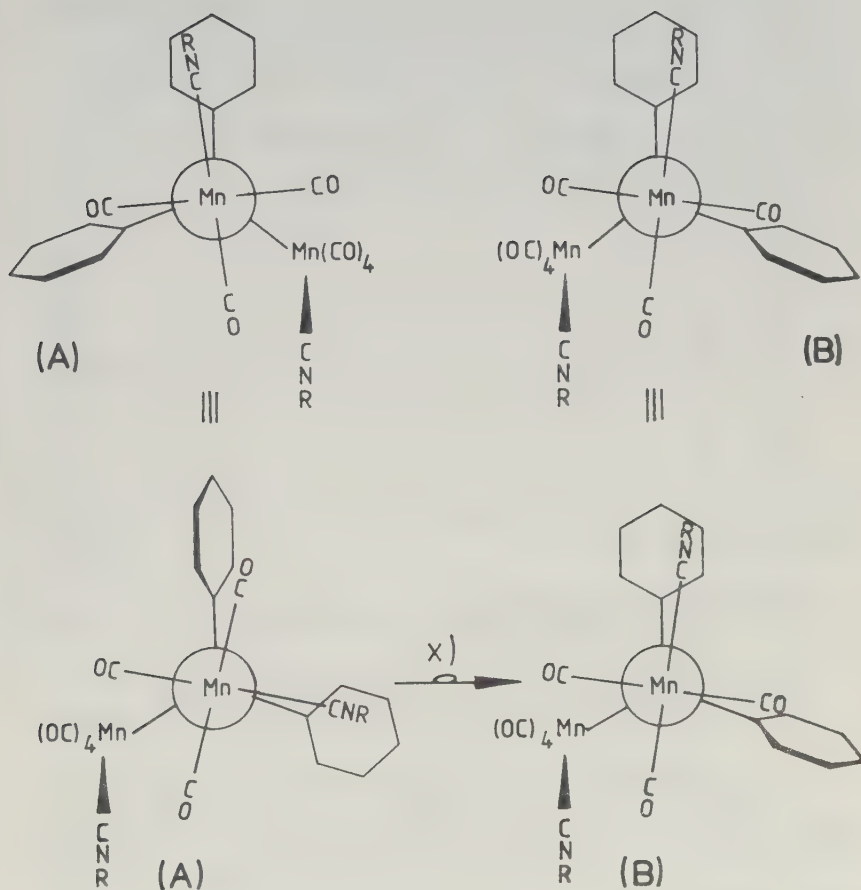


Abb. 16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$   
bei +20°C und +70°C ( $x = (\text{CD}_3)_2\text{SO}$ )

vorliegt wie im Kristallverband, so ist das Zinnatom als Asymmetriezentrum des Moleküls anzusehen, obwohl je zwei gleiche Reste am Zinn koordiniert sind. Durch die Sperrigkeit der Phenylringe und der  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Reste nehmen diese Gruppen jedoch unterschiedliche Stellungen zueinander ein, so daß insgesamt ein Chiralitätszentrum resultiert. In Abb. 17 sind die beiden Enantiomeren in ihren Newman-Projektionen dargestellt, aus denen zu entnehmen ist, daß die Enantiomeren durch eine formale Drehung der beiden Phenylgruppen und eines  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Restes um  $90^\circ$  ineinander überführt werden können (Abb. 17). Allerdings zeigt eine Modellbetrachtung, daß solche Rotationen um die Sn-Ph- und Sn-Mn-Bindungen aus sterischen Gründen in diesem Molekül sehr behindert sind. Dies wird durch die temperaturabhängigen Messungen beim  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  bestätigt, die erst oberhalb  $70^\circ\text{C}$  ein Signal für die Methylgruppen des Methylisonitril-Liganden ergeben (Abb. 16).

Ähnliche Ergebnisse fanden andere Autoren bei hexakoordinierten Mangankomplexen des Typs  $\text{R}_3\text{SnMn}(\text{CO})_3\text{L}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ;  $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$ ), bei denen eine Behinderung der Rotation um die Sn-Mn-Bindung in Abhängigkeit der Reste R gefunden wurde. <sup>130)</sup>

Somit kann zusammenfassend festgestellt werden, daß bei den Diphenyl-Derivaten  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) in Lösung zwei Isonitrilliganden in unterschiedlicher Umgebung vorhanden sind. Bei den Chloro-Derivaten



x) 90°-Drehungen der Phenylringe um die E-C(Phenyl)-Bindungen und eines  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ -Fragments um die E-Mn-Bindung

Abb. 17: Enantiomere von  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn, Pb: R = Me, Et), Newman-Projektion mit Blickrichtung entlang den  $\text{OC}_{\text{ax.}}$ -Mn-E-Bindungen

$\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn, Pb; R = Me, Et) findet man dagegen nur ein Signal für vergleichbare Protonen der Isonitrilreste, was damit zu erklären ist, daß in diesen Verbindungen offensichtlich eine Rotation der  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ -Gruppen um die Sn-Mn- bzw. Pb-Mn-Bindungen leichter möglich ist.

3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ ,

$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (R = Me, Et) und  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$

Zur Absicherung der Stereochemie der Komplexe

$\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ ,  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (R = Me, Et) und  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  in Lösung werden nun weiterhin deren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Wie bereits erwähnt, müssen wegen der hohen Linienbreiten bei manganhaltigen Verbindungen solche Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgen. Während in den Raumtemperatur-Spektren dieser Komplexe keine CO- und CN-Signale auftreten, erhält man unterhalb  $-25^\circ\text{C}$  gut aufgelöste Spektren (Abb. 18).

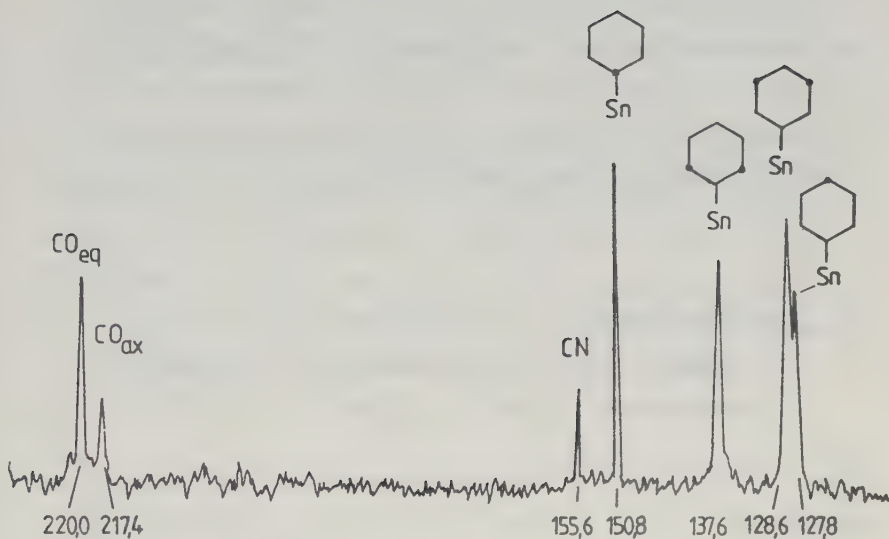


Abb. 18:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  in  $\text{THF-d}_8$  bei  $-64^\circ\text{C}$

In sämtlichen Spektren beobachtet man zwei  $^{13}\text{CO}$ -Resonanzsignale, wobei jeweils das bei tieferem Feld im Falle von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  mit der vierfachen Intensität des anderen Signals und bei den übrigen Verbindungen  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  und  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  mit der dreifachen Intensität registriert wird (Tab. 10). Aus diesen Intensitätsverhältnissen ergibt sich, daß die CO-Liganden in den äquatorialen Positionen (cis zu Sn) bei tieferem Feld auftreten als die eine axiale CO-Gruppe (trans zu Sn). Weiterhin kann eindeutig gefolgert werden, daß sowohl im anionischen Cyano-Komplex als auch in den neutralen Isonitril-Derivaten in Lösung die

Cyanogruppe bzw. die Alkylisonitril-Liganden stets äquatorial (cis zu Sn) angeordnet sind. Neben den  $^{13}\text{C}$ -Signalen findet man Singulett für die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der CN- bzw. Methyl- und Methylen-Gruppen (Tab. 10). Weiterhin beobachtet man bei sämtlichen Verbindungen drei bis vier Signale für die Phenylgruppen, deren Zuordnung exemplarisch aus Abb. 18 zu entnehmen ist.

Tab. 10:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  und  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}]_2$  (L = CO, CNMe, CNEt). Chemische Verschiebung in ppm ( $\delta$ ) rel. TMS

| Verbindung                                                               | Solv.                                       | CO             | CN    | $\text{C}_6\text{H}_5$           | $\text{CH}_2/\text{CH}_3$                              | Temp.<br>[°C] |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------|-------|----------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------|
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | $\text{CD}_3\text{CN}/$<br>$\text{THF-d}_8$ | 222,2<br>220,8 | 153,8 | 152,7<br>138,0<br>128,8<br>127,0 |                                                        | -26           |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$              | $\text{THF-d}_8$                            | 220,0<br>217,4 | 155,6 | 150,8<br>137,6<br>128,6<br>127,8 | 29,8                                                   | -64           |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$              | $\text{THF-d}_8$                            | 218,9<br>216,5 | 154,7 | 148,9<br>136,1<br>127,1<br>126,5 | 39,2<br>( $\text{CH}_2$ )<br>13,5<br>( $\text{CH}_3$ ) | -40           |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$                         | $\text{CD}_3\text{CN}$                      | 215,2<br>213,0 |       | 147,1<br>137,0<br>129,0          |                                                        | -46           |

4. Massenspektren von  $X_2Sn[Mn(CO)_4CNR]_2$  ( $X = Ph: R = Me, Et,$   
 $SiMe_3, GeMe_3$ ;  $X = Cl: R = Me, Et$ )

Im Gegensatz zu den Bleiverbindungen  $X_2Pb[Mn(CO)_4CNR]_2$  ( $X = Ph, Cl: R = Me, Et$ ), die nicht ohne Zersetzung verdampfbar sind, können die Zinnverbindungen  $X_2Sn[Mn(CO)_4CNR]_2$  ( $X = Ph: R = Me, Et, SiMe_3, GeMe_3$ ;  $X = Cl: R = Me, Et$ ) auf Grund des charakteristischen Isotopenmusters des jeweiligen Moleküls massenspektroskopisch einwandfrei identifiziert werden (Abb. 19).

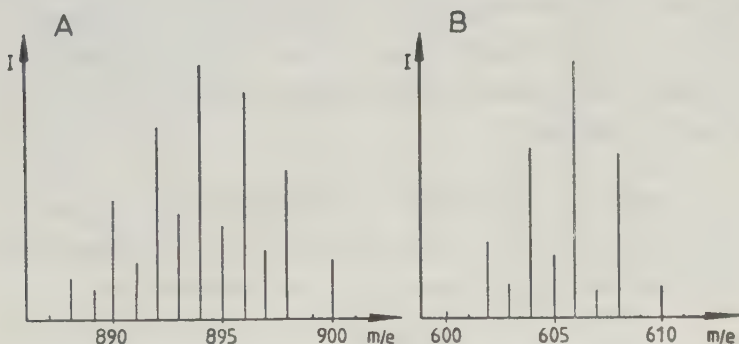


Abb. 19: Isotopenmuster der Molekülonen von  
 $Ph_2Sn[Mn(CO)_4CNGeMe_3]_2$  (A) und  $Cl_2Sn[Mn(CO)_4CNMe]_2$  (B)

Hiervon ausgehend sind sämtlichen Komplexen zwei primäre Abbauprozesse gemeinsam. Einerseits wird die vollständige sukzessive Decarbonylierung beobachtet, wodurch in den Fällen  $X = Ph: R = Me, Et$  bzw.  $X = Cl: R = Me, Et$  die Fragmentreihe

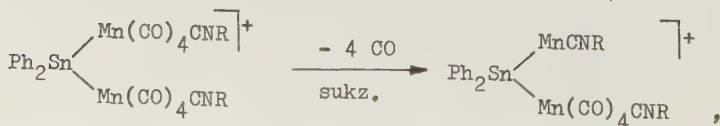
$X_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_x(\text{CNR})_2^+$  ( $x = 7 - 0$ ) lückenlos registriert wird (Tab. 11, 12). Andererseits weisen die Bruchstücke des Typs  $X_2\text{SnMn}(\text{CO})_x(\text{CNR})^+$  ( $x = 4 - 0$ ) darauf hin, daß aus dem jeweiligen Molekülion gleichzeitig die intakte  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ -Einheit abgespalten wird, woran sich die sukzessive Eliminierung von CO aus  $X_2\text{SnMn}(\text{CO})_4(\text{CNR})^+$  anschließt.

Speziell bei den Dichloro-zinn-Verbindungen ist diesen Primärprozessen die Cl-Eliminierung zu den Monochlor-Fragmenten  $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_8(\text{CNR})_2^+$  an die Seite zu stellen, wobei auch nahezu sämtliche CO-ärmeren Ionen  $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_x(\text{CNR})_2^+$  ( $x = 7 - 0$ ) mit hinreichender Intensität auftreten (Tab. 12). Eine ähnlich leichte Abspaltung von  $\text{C}_6\text{H}_5$  aus den Diphenyl-zinn-Komplexen ist dagegen schon deshalb nicht zu erwarten, weil aromatische Systeme erfahrungsgemäß schwerer eliminierbar sind als Halogene.

Im allgemeinen werden Isonitrilliganden erst dann abgespalten, wenn am Koordinationszentrum bereits sämtliche CO-Gruppen entfernt sind. Demnach gibt die Fragmentierung,



einen deutlichen Hinweis darauf, daß die primäre Eliminierung von vier CO aus dem Molekülion ausschließlich an einer der beiden  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$ -Gruppierungen gemäß,



Tab. 11: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren  
von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (R = Me, Et, SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>)

| Ion                                                     | Relative Intensitäten für R = |           |                      |                      |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------|----------------------|----------------------|
|                                                         | Me a)                         | Et a)     | SiMe <sub>3</sub> b) | GeMe <sub>3</sub> c) |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_8(\text{CNR})_2^+$ | 2,1                           | 2,7       | 6,3                  | 3,3                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_7(\text{CNR})_2^+$ | 1,1                           | 1,0       | 2,6                  | 1,5                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_6(\text{CNR})_2^+$ | < 1                           | < 1       | -                    | < 1                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_5(\text{CNR})_2^+$ | < 1                           | < 1       | < 1                  | -                    |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_4(\text{CNR})_2^+$ | 3,2                           | 3,1       | 15,8                 | 7,9                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_3(\text{CNR})_2^+$ | 1                             | 2,0       | 3,7                  | 1,0                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_4(\text{CNR})^+$   | 21,1                          | ] 14,9 d) | 31,6                 | 8,1                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_2(\text{CNR})_2^+$ | 2,1                           |           | 3,2                  | 1,1                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_3(\text{CNR})^+$   | 2,2                           | ] 3,9 d)  | 6,0                  | 1,2                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})(\text{CNR})_2^+$   | 2,0                           |           | 18,4                 | 4,2                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}(\text{CO})_4(\text{CNR})^+$     | ] 57,9 d)                     | ] 45,5 d) | ] 94,7 d)            | ] 75,5 d)            |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_2(\text{CNR})^+$   |                               |           |                      |                      |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CNR})_2^+$              | 8,5                           |           | 17,6                 | 14,0                 |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}(\text{CO})_3(\text{CNR})^+$     | ] 8,4 d)                      | ] 5,5 d)  | ] 16,3 d)            | ] 8,1 d)             |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})(\text{CNR})^+$     |                               |           |                      |                      |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}(\text{CO})_2(\text{CNR})^+$     | ] 17,9 d)                     | ] 17,2 d) | ] 42,1 d)            | ] 14,0 d)            |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CNR})^+$                |                               |           |                      |                      |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}(\text{CO})(\text{CNR})^+$       | 2,1                           | 3,1       | 5,2                  | 1,1                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2^+$                            | 14,7                          | ] 36,1 e) | 15,8                 | 3,3                  |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}(\text{CNR})^+$                  | 24,2                          |           | 84,2                 | 47,8                 |
| $\text{Ph}_2\text{SnMn}^+$                              | 68,4                          | 63,4      | 89,5                 | 82,2                 |
| $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNR})^+$                  | 3,6                           | 3,7       | < 1                  | < 1                  |
| $\text{Sn}^+$                                           | 13,6                          | 4,1       | 10,5                 | -                    |
| $\text{Mn}^+$                                           | 100,0                         | 100,0 e)  | 100,0                | 100,0                |

zu Tab. 11: Intensitäten bezogen auf a)  $^{120}\text{Sn}$ ; b)  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ;  
c)  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ .

d) Die Intensitäten sind nicht getrennt zu ermitteln, da sich die Fragmente nur um eine m/e-Einheit unterscheiden.

e) Mn massengleich mit CNEt

Tab. 12: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (R = Me, Et)

| Ion                                                     | Relative Intensitäten für<br>R = |       |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|
|                                                         | Me a)                            | Et a) |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_8(\text{CNR})_2^+$ | 36,6                             | 9,5   |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_7(\text{CNR})_2^+$ | 23,2                             | 8,5   |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_8(\text{CNR})_2^+$          | 17,9                             | 5,9   |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_6(\text{CNR})_2^+$ | 1,0                              | < 1   |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_7(\text{CNR})_2^+$          | 3,6                              | < 1   |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_5(\text{CNR})_2^+$ | 1,7                              | < 1   |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_6(\text{CNR})_2^+$          | < 1                              | -     |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_4(\text{CNR})_2^+$ | 56,2                             | 23,5  |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_3(\text{CNR})_2^+$ | 7,1                              | 1,5   |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_4(\text{CNR})_2^+$          | 6,2                              | 2,0   |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_2(\text{CNR})_2^+$ | 17,9                             | 6,2   |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_3(\text{CNR})_2^+$          | 8,0                              | 1,5   |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})(\text{CNR})_2^+$   | 9,2                              | 1,5   |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})_2(\text{CNR})_2^+$          | 1,1                              | < 1   |

Tab. 12 (Fortsetzung)

|                                                   |       |           |
|---------------------------------------------------|-------|-----------|
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{CNR}^+$ | 8,0   | ] 38,2 b) |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CNR})_2^+$        | 78,6  |           |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CO})(\text{CNR})_2^+$      | 7,1   | 1,5       |
| $\text{ClSnMn}_2(\text{CNR})_2^+$                 | 3,1   | 2,0       |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2(\text{CNR})^+$          | 60,0  | 28,8      |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}_2$                        | 55,4  | ] 12,1 c) |
| $\text{Cl}_2\text{SnMn}(\text{CNR})^+$            | 19,6  |           |
| $\text{ClSnMn}(\text{CNR})^+$                     | 17,8  | 6,0       |
| $\text{SnMn}(\text{CNR})^+$                       | 95,5  | 38,1      |
| $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNR})^+$            | 66,9  | 36,5      |
| $\text{Sn}^+$                                     | 25,9  | 16,1      |
| $\text{Mn}^+$                                     | 100,0 | 100,0 c)  |

- a) Intensitäten bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ .
- b) Die Intensitäten sind nicht getrennt zu ermitteln, da sich die Fragmente nur um zwei m/e-Einheiten unterscheiden.
- c) Mn massengleich mit CNEt.

---

einsetzt, woran sich dann folgerichtig die Abspaltung von CNR zu  $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_4(\text{CNR})^+$  und der sukzessive CO-Abbau zu dessen Folgefragmenten  $\text{Ph}_2\text{SnMn}_2(\text{CO})_x(\text{CNR})^+$  ( $x = 3 - 0$ ) anschließen.

5. Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$ \*

Experimentelles

Durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Hexan-  
gemischen bei  $-35^\circ\text{C}$  konnten für Röntgenstrukturuntersuchun-  
gen geeignete, hellgelb gefärbte Einkristalle erhalten wer-  
den. Zur Strukturbestimmung wurde ein monoklines Prisma der  
Abmessungen  $0,42 \times 0,25 \times 0,20$  mm ausgewählt, das am Ein-  
kristalldiffraktometer (PHILIPS PW 1100,  $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung,  
Scintillationszähler, Impulshöhenanalysator und Graphit-  
monochromator) im Bereich  $3^\circ \leq \vartheta \leq 20^\circ$  vermessen wurde. Der  
Scanbereich ( $0,9 + 0,2 \tan \vartheta$ ) wurde im  $\omega$ -Scanmodus mit einer  
Geschwindigkeit von  $0,15^\circ/\text{s}$  durchfahren. Hierbei ergaben  
sich in der vollständigen Reflexionskugel 11569 Reflexe,  
deren Intensitäten nach Lorentz-, Polarisations- und Absorp-  
tionskorrekturen in Struktur Faktoren umgerechnet wurden.  
Zur Strukturbestimmung unter Verwendung von Fouriermethoden  
verblieb nach der Mittelung über symmetrieäquivalente Re-  
flexe ein Satz von 5040 unabhängigen Daten. Die Lagen der  
Zinnatome konnten direkt aus der Patterson-Synthese bestimmt  
werden, die der Manganatome aus einer Fourier-Synthese. Eine  
anschließende Differenzen-Fourier-Synthese ergab die übrigen  
Atomkoordinaten mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Die Lagen

---

\* durchgeführt von Prof. Dr. G. Thiele und Dr. K. Wittmann

der Phenylring-Wasserstoffatome wurden durch ein SHELX-Teilprogramm <sup>131)</sup> ermittelt. Nach Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome wurde ein  $R_w$ -Wert von 0,0625 erreicht, wobei die 369 Parameter in 4 Blöcken verfeinert werden mußten.

Die Kristalldaten, Ortskoordinaten und Parameter der anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 13, 14 und 15 zusammengestellt. Für die Strukturberechnungen und -zeichnungen wurden die Programmsysteme SHELX-76 <sup>131)</sup> bzw. ORTEP <sup>132)</sup> verwendet.

Tab. 13: Kristalldaten von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$

|                                                |                                                                      |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                   | $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Sn}$ |
| Formelgewicht                                  | 688,97                                                               |
| Raumgruppe                                     | $P\ 2_1/n - C_{2h}^5$ (Nr. 14 d. Int. Tab.)                          |
| Zellkonstanten                                 |                                                                      |
| a                                              | $1858,7 \pm 2,7\ \text{pm}$                                          |
| b                                              | $1414,7 \pm 1,4\ \text{pm}$                                          |
| c                                              | $1058,6 \pm 1,3\ \text{pm}$                                          |
| $\beta$                                        | $99,60 \pm 0,05^\circ$                                               |
| Zellvolumen                                    | $2774,89 \cdot 10^6\ \text{pm}^3$                                    |
| Zahl der Formeleinheiten/Elementarzelle        | 4                                                                    |
| Dichte exp.*                                   | $1,59\ \text{g/cm}^3$                                                |
| Dichte ber.                                    | $1,68\ \text{g/cm}^3$                                                |
| Absorptionskoeffizient für $\text{Ag-K}\alpha$ | $9,97\ \text{cm}^{-1}$                                               |

\* pyknometrisch mit Wasser

Tab. 14: Ortskoordinaten von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

| Atom | x/a        | y/b        | z/c        |
|------|------------|------------|------------|
| Sn   | 0,1154(1)  | 0,2412(1)  | 0,4450(1)  |
| Mn1  | 0,0305(1)  | 0,2761(1)  | 0,6249(1)  |
| Mn2  | 0,0576(1)  | 0,1898(1)  | 0,2026(1)  |
| C10  | -0,0507(3) | 0,2982(4)  | 0,4901(5)  |
| C11  | 0,1121(4)  | 0,2531(5)  | 0,7381(6)  |
| C12  | 0,0088(4)  | 0,1501(5)  | 0,6125(6)  |
| C13  | 0,0565(4)  | 0,3993(5)  | 0,6133(6)  |
| C14  | -0,0236(4) | 0,3008(5)  | 0,7456(6)  |
| O11  | 0,1626(3)  | 0,2398(4)  | 0,8136(5)  |
| O12  | -0,0073(3) | 0,0715(4)  | 0,6041(5)  |
| O13  | 0,0721(3)  | 0,4788(4)  | 0,6101(5)  |
| O14  | -0,0580(3) | 0,3169(4)  | 0,8253(5)  |
| N1   | -0,1017(3) | 0,3103(4)  | 0,4134(5)  |
| C15  | -0,1651(4) | -0,3277(5) | 0,3161(6)  |
| C20  | 0,1040(3)  | 0,0700(4)  | 0,2413(5)  |
| C21  | 0,0176(4)  | -0,3052(5) | 0,1799(6)  |
| C22  | -0,0215(4) | 0,1447(4)  | 0,2666(6)  |
| C23  | 0,1432(4)  | 0,2371(4)  | 0,1691(6)  |
| C24  | 0,0270(4)  | 0,1502(5)  | 0,0419(6)  |
| O21  | -0,0103(3) | 0,3796(4)  | 0,1644(5)  |
| O22  | -0,0712(3) | 0,1163(3)  | 0,3050(5)  |
| O23  | 0,1993(3)  | 0,2647(4)  | 0,1501(5)  |
| O24  | 0,0060(3)  | 0,1212(4)  | -0,0606(5) |
| N2   | 0,1314(3)  | -0,0036(4) | 0,2573(5)  |
| C25  | 0,1686(4)  | -0,0929(5) | 0,2808(6)  |
| C31  | 0,1995(3)  | 0,1347(5)  | 0,5092(6)  |
| C32  | 0,2647(4)  | 0,1373(5)  | 0,4586(6)  |
| C33  | 0,3165(4)  | 0,0652(5)  | 0,4847(6)  |
| C34  | 0,3041(4)  | -0,0101(5) | 0,5614(7)  |
| C35  | 0,2395(4)  | -0,0135(5) | 0,6119(7)  |
| C36  | 0,1876(4)  | 0,0583(5)  | 0,5852(6)  |
| H32  | 0,2774(4)  | 0,1957(5)  | 0,3980(6)  |
| H33  | 0,3666(4)  | 0,0685(5)  | 0,4456(6)  |
| H34  | 0,3447(4)  | -0,0653(5) | 0,5829(7)  |
| H35  | 0,2299(4)  | -0,0719(5) | 0,6725(7)  |
| H36  | 0,1376(4)  | 0,0550(5)  | 0,6243(6)  |
| C41  | 0,1829(3)  | 0,3675(4)  | 0,4444(6)  |
| C42  | 0,1628(4)  | 0,4464(4)  | 0,3698(6)  |
| C43  | 0,2011(4)  | 0,5308(5)  | 0,3828(6)  |
| C44  | 0,2647(4)  | 0,5358(5)  | 0,4716(6)  |
| C45  | 0,2889(4)  | 0,4580(5)  | 0,5456(6)  |
| C46  | 0,2469(4)  | 0,3755(5)  | 0,5333(6)  |
| H42  | 0,1139(4)  | 0,4425(4)  | 0,2987(6)  |
| H43  | 0,1841(4)  | 0,5911(5)  | 0,3221(6)  |
| H44  | 0,2955(4)  | 0,6000(5)  | 0,4823(6)  |
| H45  | 0,3377(4)  | 0,4619(5)  | 0,6168(6)  |
| H46  | 0,2646(4)  | 0,3161(5)  | 0,5948(6)  |

Tab. 15: Anisotrope Temperaturfaktoren von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4^{\text{CNMe}}]_2$  (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

| Atom | $U_{11}$   | $U_{22}$   | $U_{33}$   | $U_{23}$    | $U_{13}$   | $U_{12}$    |
|------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Sn   | 0,0386(2)  | 0,0356(2)  | 0,0390(2)  | 0,0037(2)   | 0,0053(2)  | -0,0007(2)  |
| Mn1  | 0,0444(5)  | 0,0399(4)  | 0,0420(5)  | 0,0033(4)   | 0,0073(4)  | 0,0062(4)   |
| Mn2  | 0,0485(5)  | 0,0407(5)  | 0,0422(5)  | 0,0009(4)   | 0,0017(4)  | -0,0021(4)  |
| C10  | 0,0515(11) | 0,0493(11) | 0,0521(11) | 0,0010(11)  | 0,0100(11) | 0,0011(11)  |
| C11  | 0,0588(12) | 0,0595(12) | 0,0582(12) | -0,0003(12) | 0,0071(12) | 0,0027(12)  |
| C12  | 0,0545(12) | 0,0536(12) | 0,0558(12) | 0,0002(12)  | 0,0128(12) | 0,0009(12)  |
| C13  | 0,0602(12) | 0,0557(12) | 0,0596(12) | 0,0003(12)  | 0,0082(12) | -0,0004(12) |
| C14  | 0,0602(12) | 0,0604(12) | 0,0589(12) | 0,0008(12)  | 0,0121(12) | 0,0047(12)  |
| O11  | 0,0771(12) | 0,0826(12) | 0,0781(12) | -0,0003(12) | 0,0045(12) | 0,0059(12)  |
| O12  | 0,0720(12) | 0,0683(12) | 0,0763(12) | 0,0016(12)  | 0,0153(11) | -0,0010(11) |
| O13  | 0,0820(12) | 0,0728(12) | 0,0819(12) | -0,0018(12) | 0,0118(12) | -0,0019(12) |
| O14  | 0,0858(12) | 0,0883(12) | 0,0831(12) | -0,0011(12) | 0,0195(12) | 0,0072(12)  |
| N1   | 0,0596(11) | 0,0563(11) | 0,0624(11) | -0,0001(11) | 0,0089(11) | 0,0024(11)  |
| C15  | 0,0655(11) | 0,0723(11) | 0,0702(11) | -0,0003(11) | 0,0020(11) | 0,0031(11)  |
| C20  | 0,0492(11) | 0,0490(11) | 0,0506(11) | -0,0012(11) | 0,0097(11) | -0,0038(11) |
| C21  | 0,0607(12) | 0,0584(12) | 0,0613(12) | 0,0005(12)  | 0,0060(11) | 0,0006(12)  |
| C22  | 0,0537(12) | 0,0530(12) | 0,0550(12) | 0,0006(11)  | 0,0084(11) | -0,0004(11) |
| C23  | 0,0594(12) | 0,0570(12) | 0,0581(12) | -0,0003(11) | 0,0118(11) | -0,0019(11) |
| C24  | 0,0682(12) | 0,0643(12) | 0,0633(12) | -0,0005(12) | 0,0083(12) | -0,0022(12) |
| O21  | 0,0841(12) | 0,0796(12) | 0,0879(12) | 0,0025(11)  | 0,0075(11) | 0,0053(11)  |
| O22  | 0,0678(11) | 0,0683(11) | 0,0724(11) | -0,0011(11) | 0,0142(11) | -0,0019(11) |
| O23  | 0,0783(11) | 0,0753(11) | 0,0768(11) | -0,0028(11) | 0,0185(11) | -0,0069(11) |
| O24  | 0,0952(12) | 0,0886(12) | 0,0847(12) | -0,0025(11) | 0,0072(11) | -0,0037(11) |
| N2   | 0,0550(11) | 0,0558(11) | 0,0573(11) | 0,0001(11)  | 0,0106(11) | -0,0003(11) |
| C25  | 0,0657(11) | 0,0608(11) | 0,0689(11) | -0,0003(11) | 0,0114(11) | 0,0041(11)  |

Tab. 15 (Fortsetzung)

| Atom | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>12</sub> |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| C31  | 0,0455(13)      | 0,0489(13)      | 0,0481(13)      | 0,0015(12)      | 0,0071(12)      | 0,0014(12)      |
| C32  | 0,0561(13)      | 0,0562(13)      | 0,0565(13)      | 0,0025(13)      | 0,0106(13)      | -0,0007(13)     |
| C33  | 0,0578(13)      | 0,0630(13)      | 0,0590(13)      | 0,0018(13)      | 0,0128(13)      | 0,0033(13)      |
| C34  | 0,0623(13)      | 0,0623(13)      | 0,0645(13)      | 0,0020(13)      | 0,0088(13)      | 0,0060(13)      |
| C35  | 0,0664(13)      | 0,0622(13)      | 0,0644(13)      | 0,0055(13)      | 0,0122(13)      | 0,0031(13)      |
| C36  | 0,0531(13)      | 0,0535(13)      | 0,0564(13)      | 0,0050(13)      | 0,0095(13)      | 0,0021(13)      |
| C41  | 0,0508(13)      | 0,0497(12)      | 0,0503(12)      | -0,0001(12)     | 0,0097(12)      | -0,0040(12)     |
| C42  | 0,0590(12)      | 0,0557(12)      | 0,0582(12)      | 0,0037(12)      | 0,0090(12)      | -0,0017(12)     |
| C43  | 0,0623(12)      | 0,0586(12)      | 0,0627(12)      | 0,0027(12)      | 0,0119(12)      | -0,0024(12)     |
| C44  | 0,0669(12)      | 0,0615(12)      | 0,0622(12)      | 0,0010(12)      | 0,0146(12)      | -0,0034(12)     |
| C45  | 0,0664(12)      | 0,0650(12)      | 0,0644(12)      | -0,0034(12)     | 0,0067(12)      | -0,0061(12)     |
| C46  | 0,0623(12)      | 0,0591(12)      | 0,0601(12)      | 0,0053(12)      | 0,0060(12)      | -0,0048(12)     |

Der Temperaturfaktor ist definiert als  $T = \exp[-2\pi^2/\lambda^2 (a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^{*}b^{*}U_{12}hk + 2a^{*}c^{*}U_{13}hl + 2b^{*}c^{*}U_{23}kl)]$

## Ergebnisse und Diskussion

$\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit vier diskreten Molekülen pro Elementarzelle. Auf Grund ihrer allgemeinen Lage besitzen die dreikernigen Moleküle mit pseudotetraedrischer Koordination des Zinns und pseudooktaedrischer Umgebung der Manganatome (Abb. 20) keine kristallographischen Symmetrieelemente. Durch das zentrale Zinnatom läßt sich jedoch in erster Näherung eine zweizählige Achse legen, die die Manganatome, die axialen Carbonylliganden und die Phenylsubstituenten ineinander überführt.

### Koordination des Zinnatoms

Das Zinnatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei Phenylgruppen und den beiden  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Resten umgeben. Besonders auffallend erscheint einerseits die starke Aufweitung des  $\text{Mn1-Sn-Mn2}$ -Winkels ( $121,9^\circ$ ) und andererseits die Verkleinerung des von den beiden Phenylgruppen eingeschlossenen Winkels  $\text{C31-Sn-C41}$  ( $100,5^\circ$ ) verglichen mit dem idealen Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  (Tab. 16). Damit ist der von den drei Metallatomen gebildete Winkel um ca.  $4^\circ$  größer als der entsprechende im  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>133</sup> (Tab. 17). Diese Feststellung läßt sich zwanglos mit dem größeren Raumbedarf der äquatorial stehenden Methylisonitril-Liganden gegenüber Carbonylgruppen und einer daraus resultierenden zunehmenden Sperrig-

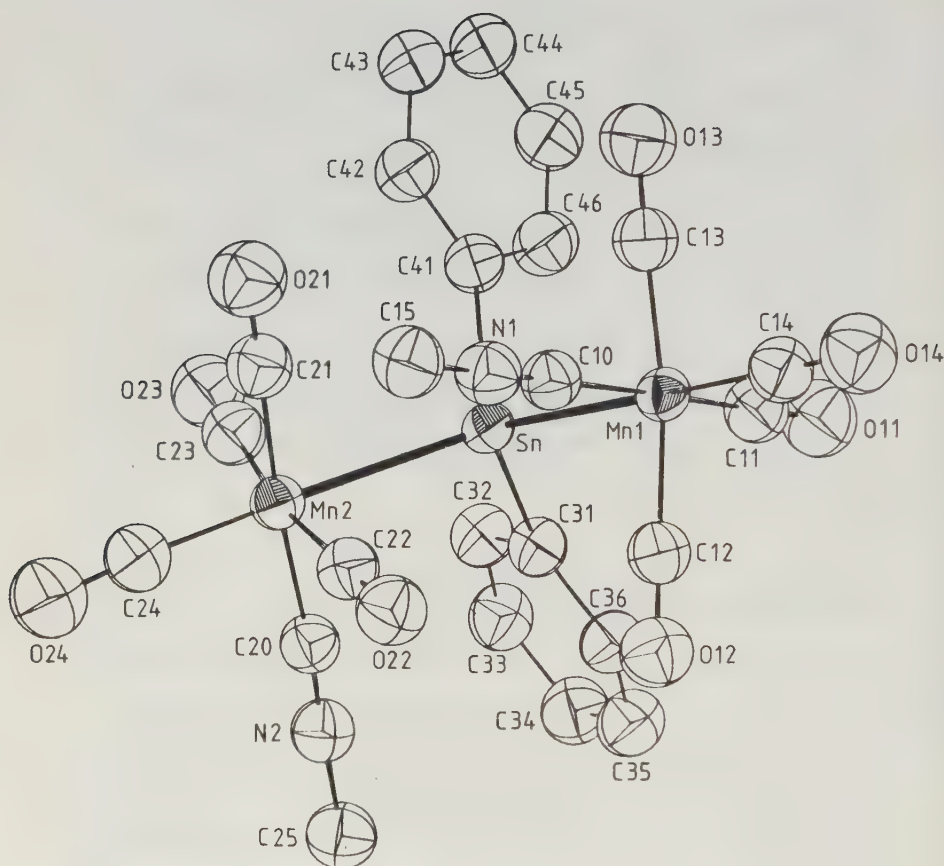


Abb. 20: ORTEP-Zeichnung von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$

(die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die Phenyl-H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen)

Tab. 16: Koordination des Zinns und der Manganatome im  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

| <u>Zinn</u>        |          |             |          |
|--------------------|----------|-------------|----------|
| Abstände [pm]      |          | Winkel [°]  |          |
| Mn1-Sn             | 271,3(1) | Mn1-Sn-Mn2  | 121,9(1) |
| Mn2-Sn             | 271,1(1) | C31-Sn-Mn1  | 112,9(1) |
| C31-Sn             | 219,6(1) | C31-Sn-Mn2  | 105,0(1) |
| C41-Sn             | 218,4(1) | C41-Sn-Mn1  | 104,8(1) |
|                    |          | C41-Sn-Mn2  | 110,7(1) |
|                    |          | C31-Sn-C41  | 100,5(1) |
| <u>Manganatome</u> |          |             |          |
| Abstände [pm]      |          |             |          |
| C10-Mn1            | 192,5(5) | C20-Mn2     | 191,5(6) |
| C11-Mn1            | 179,8(6) | C21-Mn2     | 179,3(7) |
| C12-Mn1            | 182,7(7) | C22-Mn2     | 183,3(7) |
| C13-Mn1            | 181,9(7) | C23-Mn2     | 181,5(7) |
| C14-Mn1            | 178,7(7) | C24-Mn2     | 179,1(7) |
| Winkel [°]         |          |             |          |
| C10-Mn1-Sn         | 89,1(2)  | C20-Mn2-Sn  | 86,7(2)  |
| C11-Mn1-Sn         | 84,9(2)  | C21-Mn2-Sn  | 88,4(2)  |
| C11-Mn1-C10        | 174,0(3) | C21-Mn2-C20 | 175,1(3) |
| C12-Mn1-Sn         | 85,4(2)  | C22-Mn2-Sn  | 87,6(2)  |
| C12-Mn1-C10        | 88,4(2)  | C22-Mn2-C20 | 88,4(3)  |
| C12-Mn1-C11        | 91,3(3)  | C22-Mn2-C21 | 91,5(3)  |
| C13-Mn1-Sn         | 86,3(2)  | C23-Mn2-Sn  | 82,2(2)  |
| C13-Mn1-C10        | 88,8(3)  | C23-Mn2-C20 | 89,4(3)  |
| C13-Mn1-C11        | 90,8(3)  | C23-Mn2-C21 | 89,7(3)  |
| C13-Mn1-C12        | 171,1(3) | C23-Mn2-C22 | 169,7(3) |
| C14-Mn1-Sn         | 178,6(2) | C24-Mn2-Sn  | 174,8(2) |
| C14-Mn1-C10        | 91,9(3)  | C24-Mn2-C20 | 89,2(3)  |
| C14-Mn1-C11        | 94,1(3)  | C24-Mn2-C21 | 95,7(2)  |
| C14-Mn1-C12        | 95,6(3)  | C24-Mn2-C22 | 95,5(3)  |
| C14-Mn1-C13        | 92,8(3)  | C24-Mn2-C23 | 94,5(3)  |

keit der  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Gruppierungen erklären. Ein Vergleich mit analogen Bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen (Tab. 17) zeigt, daß generell die Mn-Sn-Mn-Winkel auf Kosten der X-Sn-X-Winkel (X = Ph, Halogen) stark aufgeweitet sind. Der Sn-Mn-Abstand im  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  ist nahezu gleich mit den entsprechenden Abständen im  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>133)</sup> und  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ <sup>134,135)</sup> (Tab. 17).

Tab. 17: Bindungswinkel und Sn-Mn-Bindungsabstände in Zinn-Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen

| Verbindung                                                                                      | M-Sn-M-Winkel<br>(M = Übergangs-<br>metall)<br>[°] | X-Sn-X-Winkel<br>(X = Ph, Hal.)<br>[°] | Sn-Mn-<br>Bindungs-<br>länge<br>[pm] |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$                                     | 121,9(1)                                           | 100,5(1)                               | 271,3(1)                             |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>133)</sup>                                | 117,0                                              | 100,0                                  | 270(1)                               |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>136)</sup>                                | 126,25(4)                                          | 95,80(7)                               | 263,5(1)                             |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ <sup>136)</sup>                                | 125,88(9)                                          | 98,44(8)                               | 264,2(3)                             |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]-$<br>[ $\text{Co}(\text{CO})_4$ ] <sup>135)</sup> | 144,4(4)                                           | 107,5(5)                               | 273(1)                               |
| $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ <sup>137)</sup>                                           | -                                                  | 106,0(6)                               | 267,4(4)                             |
| $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$ <sup>138)</sup>                               | -                                                  | 104,3(6)                               | 262,7(10)                            |

### Koordination der Manganatome

Die Manganatome sind verzerrt oktaedrisch von vier Carbonyl-

gruppen, dem Isonitrilliganden und dem Molekülrest  $\text{Ph}_2\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$  umgeben. In beiden  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Fragmenten neigen sich die äquatorialen CO-Gruppen leicht zum zentralen Zinnatom hin (Tab. 16). Dies kann mit Hilfe des auch bei anderen Metallcarbonyl-Komplexen <sup>135-145)</sup> auftretenden "umbrella"-Effektes <sup>146)</sup> erklärt werden, bei dem die Carbonylliganden in Zonen geringerer Elektronendichte ausweichen <sup>147)</sup>. Auf Grund des größeren Acceptor-Donator-Verhältnisses des axialen CO-Liganden gegenüber dem  $\text{SnPh}_2$ -Rest ist aber die Elektronendichte zwischen Manganatom und axialer Carbonylgruppe wesentlich höher als zwischen Mangan und Zinn. Dadurch kommt es zu kürzesten intramolekularen nicht-bindenden Kontakten zwischen Phenyl-Wasserstoffatomen und Carbonyl-Sauerstoffatomen von 267,7 pm (H36--O12) und 265,6 pm (H42--O21).

Die Mn-C(O)-Abstände liegen mit ca. 182 pm im erwarteten Bereich, wobei allerdings die CO-Liganden mit trans-ständiger Isonitril- und  $\text{SnPh}_2$ -Gruppe jeweils um ca. 2 - 3 pm kürzere Mn-C-Bindungsabstände aufweisen, was wiederum eine Folge der schwächeren Acceptoreigenschaften dieser trans-ständigen Reste ist (Tab. 16). Die im Vergleich zu den Mn-C(O)-Bindungslängen um ca. 10 pm größeren Mn-C(NMe)-Bindungsabstände (C10-Mn1, C20-Mn2) zeigen deutlich das erheblich geringere Rückbindungsvermögen der Isonitrilliganden <sup>148,149)</sup>.

### Stereochemie der Carbonyl- und Isonitrilliganden

In Tab. 18 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel der CO- und CNMe-Reste zusammengefaßt. Die Mn-C-O- und Mn-C-N-Bindungen sind nahezu linear, wobei die Abweichungen maximal  $3^\circ$  betragen und für Carbonyl- bzw. Isonitril-Komplexe nicht ungewöhnlich sind (28,95,136-145,150). Die C-N-Bindungslängen liegen mit ca. 115 pm in einem Bereich, der sowohl für das freie Isonitril<sup>151)</sup> als auch für Isonitril-Komplexe typisch ist (28,95,150).

Bemerkenswert ist die konformative Lage der beiden Methylisonitril-Liganden im Gesamtmolekül, von denen der am Mn2 gebundene in nächster Nachbarschaft zu einer Phenylgruppe (C31 - C36) steht, während der andere zwischen zwei CO-Gruppen (C21-O21, C22-O22) des benachbarten  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Fragments weist, wie aus den in Tab. 19 angegebenen Torsionswinkeln zu entnehmen ist. Diese Konformation erscheint aus sterischen Gründen zunächst ungünstig; offensichtlich sind jedoch die "electron repulsion"-Kräfte zwischen den Carbonylliganden der zinnverbrückten  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}$ -Fragmente so dominierend, daß die beiden sperrigen Isonitrilgruppen in diese Positionen gezwungen werden.

Diese unterschiedliche Stellung der Isonitrilliganden ist offensichtlich der Grund dafür, daß das  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  keine höhere Symmetrie als  $C_1$  aufweist.

Tab. 18: Bindungsabstände und -winkel in den CO-Liganden und CNMe-Gruppen sowie mittlere C-C- und C-H-Bindungsabstände in den Phenylringen von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle in Klammern)

| Abstände [pm]                                             |          |             |          |
|-----------------------------------------------------------|----------|-------------|----------|
| C11-O11                                                   | 114,4(8) | C21-O21     | 117,3(9) |
| C12-O12                                                   | 115,1(8) | C22-O22     | 114,3(8) |
| C13-O13                                                   | 116,3(9) | C23-O23     | 116,3(9) |
| C14-O14                                                   | 116,3(9) | C24-O24     | 116,5(8) |
| C10-N1                                                    | 115,4(7) | C20-N2      | 115,9(8) |
| N1-C15                                                    | 145,1(8) | N2-C25      | 144,3(8) |
| Bindungswinkel [°]                                        |          |             |          |
| Mn1-C11-O11                                               | 177,4(7) | Mn2-C21-O21 | 178,2(6) |
| Mn1-C12-O12                                               | 177,8(6) | Mn2-C22-O22 | 179,2(5) |
| Mn1-C13-O13                                               | 177,4(7) | Mn2-C23-O23 | 177,6(6) |
| Mn1-C14-O14                                               | 179,2(6) | Mn2-C24-O24 | 177,3(6) |
| Mn1-C10-N1                                                | 176,6(6) | Mn2-C20-N2  | 176,2(5) |
| C10-N1-C15                                                | 178,6(6) | C20-N2-C25  | 177,3(6) |
| mittlerer C-C-Bindungsabstand in den Ph-Ringen: 139,0(10) |          |             |          |
| mittlerer C-H-Bindungsabstand in den Ph-Ringen: 108,0(11) |          |             |          |

Tab. 19: Ausgewählte Torsionswinkel [°] im  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$

|                 |        |                 |        |
|-----------------|--------|-----------------|--------|
| C31-Sn--Mn1-C10 | -147,0 | C31-Sn--Mn2-C20 | 15,2   |
| Mn2-Sn--Mn1-C10 | -21,5  | Mn1-Sn--Mn2-C20 | -113,3 |
| C41-Sn--Mn1-C10 | 104,9  | C41-Sn--Mn2-C20 | 122,8  |

### Packung der Moleküle

Abb. 21 enthält die Projektion der Kristallstruktur auf die a-c-Ebene. Charakteristisch ist die abwechselnde Schichtenfolge der Phenylgruppen und der  $\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$ -Fragmente. Nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen treten bei dieser Packung nicht auf.

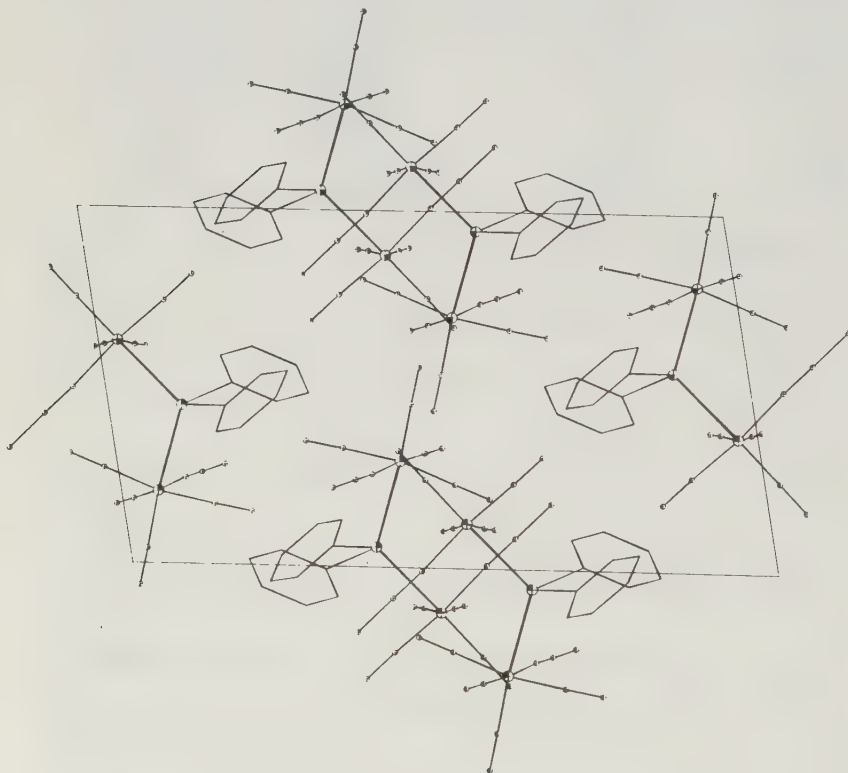


Abb. 21: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  auf die a-c-Ebene

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 1. Arbeitsmethodik und Ausgangsverbindungen

Sämtliche Versuche werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in reiner  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen Schlenkrohre mit seitlich angeetzten Hähnen oder dickwandige Einschlußrohre. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem  $N_2$  werden die Arbeitsgefäße sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht. Die benutzten Lösungsmittel müssen absolutiert und  $N_2$ -gesättigt sein. Bei der Säulenchromatographie wird  $Al_2O_3$  (neutral) verwendet, das im Hochvakuum bei  $200^\circ C$  ausgeheizt wird.

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen werden mit folgenden Geräten aufgenommen:

|                 |                                                           |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|
| MS              | VARIAN CH-5 (70 eV)                                       |
| IR              | BECKMAN IR-7 und IR-12 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer |
|                 | ZEISS IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer                  |
| FIR             | BECKMAN Fourier-Spektralphotometer IR 720                 |
| Raman           | CARY Modell 82                                            |
| $^1H$ -NMR      | JEOL JNM-C-60 HL                                          |
| $^{13}C$ -NMR   | JEOL JNM-PS-100 mit 12 K-Nicolet-Rechner                  |
|                 | Typ 1080                                                  |
| Röntgenstruktur | PHILIPS PW 1100 Vierkreisdiffraktometer                   |

Die relativen Molekülmassen werden osmometrisch mit einem Mechrolab Osmometer 301 A ermittelt.

Die Bestimmung von C, H und N erfolgt durch automatische Mikroelementaranalyse, die von Cl nach der Methode von Schöniger <sup>152)</sup>. Zur Bestimmung der Metalle und des P werden die Verbindungen entweder in der Parrbombe mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ethylen-glykol <sup>153)</sup> oder durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. rauchende HNO<sub>3</sub> aufgeschlossen und wie folgt analysiert:

Na durch Flammenphotometrie, Mn komplexometrisch, Cr jodometrisch, Mo und W gravimetrisch als Oxinate.

Si, Ge, Sn und Pb werden als Dioxide und P als (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 12 MoO<sub>3</sub> ausgewogen.

Die Ausgangsverbindungen werden nach in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt:

NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> <sup>154)</sup>, Mn(NO)(CO)<sub>4</sub> <sup>155)</sup>, Mn(NO)<sub>3</sub>CO <sup>86)</sup>, Na[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(NO)(CO)CN] (Cr, Mo, W) <sup>16)</sup>, Ph<sub>2</sub>Sn[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> <sup>51)</sup>, Ph<sub>2</sub>Pb[Mn(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> <sup>52)</sup>, [Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>3</sub>]Cl (= [PPN]Cl) <sup>156)</sup>, [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub> <sup>157)</sup>.

Abweichend von der Literatur kann man Mn(NO)<sub>3</sub>CO auch durch Photonitrosylierung von 700 mg (1,79 mmol) Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> darstellen, wobei der Reaktionsablauf IR-spektroskopisch verfolgt wird. Nach beendeter Umsetzung wird das überschüssige NO unter Durchleiten von N<sub>2</sub> entfernt. Anschließend wird die Reaktionslösung (Mn(NO)<sub>3</sub>CO + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) destilliert und ohne Isolierung des Mn(NO)<sub>3</sub>CO unmittelbar umgesetzt.

2. Darstellung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ ,  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$ ,

$[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  und  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$

Zur Darstellung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  und  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  werden die jeweiligen Nitrosylcarbonyle in 30 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  gelöst und mit 30 ml einer frisch filtrierten benzolischen Lösung von  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  unter Rühren versetzt. Nach 60 min werden die Niederschläge auf einer G3-Fritte abgesaugt, mehrmals mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Für die Darstellung von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  kann auch die durch Photonitrosylierung von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  erhaltene Lösung von  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  unmittelbar mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  umgesetzt werden.

$[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  und  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  lassen sich isolieren, wenn man eine Lösung von frisch dargestelltem  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  mit  $[\text{PPN}]\text{Cl}$  bzw.  $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Cl}$  in Aceton 1 h zur Reaktion bringt. Nach dem Abfiltrieren vom ausgefallenen  $\text{NaCl}$  zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 40 ml  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  und überschichtet die tiefroten Lösungen vorsichtig mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ . Innerhalb 12 h scheiden sich bei  $-20^\circ\text{C}$  rote Nadeln ab, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge mit  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen werden.

Einwaagen, Ausbeuten, Analysen und Eigenschaften von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ ,  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$ ,  $[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  und  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  sind in Tab. 20 zusammengefaßt.

Wegen des stark pyrophoren Charakters des  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  konnten von dieser Verbindung keine reproduzierbaren Analysendaten erhalten werden.

### 3. Darstellung von $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$ und $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$ ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )

Zur Darstellung von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) versetzt man die Lösungen von ca. 1,5 - 3 mmol  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$  bzw.  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$  in 20 - 30 ml MeCN unter Rühren mit einem geringen Unterschuß von  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ). Nach 10 min wird das Solvens abgezogen, der Rückstand in Pentan aufgenommen und filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird bei  $0^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet. Da  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNEt}$  stets kleine Anteile von MeCN einschließt, werden keine reproduzierbaren Analysenwerte erhalten.

Die Komplexe  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) können auch durch Photonitrosylierung dargestellt werden, wenn man in eine Lösung von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) in Pentan langsam trockenes NO einleitet und gleichzeitig mit einer wassergekühlten Hg-Tauchlampe (Typ TQ 150 Z3; Fa. Original Hanau Quarz-Lampen GmbH, Hanau) belichtet. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von rot nach grün. Nach beendeter Reaktion wird das nicht umgesetzte NO im  $\text{N}_2$ -Strom entfernt, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen.

Einwaagen, Ausbeuten, Analysenwerte und Eigenschaften von  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) sind in Tab. 20 zusammengefaßt.

Tab. 20: Einwaagen, Ausbeuten, Analysen und Eigenschaften von  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ ,  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$   $[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ ,  $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ ,  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNR}$  und  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ )

| Darstellung von                                                      | Einwaagen                                               | Ausbeute [%] | Analysergebnisse gef. (ber.) [%] |        |         |         | Eigen-schaften |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------|--------|---------|---------|----------------|
|                                                                      | mg                                                      | mmol         | C                                | H      | N       | Mn      | Na             |
| $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$              | $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$                     | 775 3,94     | 22,53                            | -      | 13,28   | 24,81   | 10,80          |
|                                                                      | $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$                           | 700 3,82     | (22,04)                          |        | (12,85) | (25,20) | (10,55)        |
| $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$                         | $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$                       | 550 3,18     |                                  |        |         |         |                |
|                                                                      | $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$                           | 550 3,00     | (6,19)                           | -      | (28,89) | (28,32) | (11,84)        |
| $[\text{PPN}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$           | $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ | 420 1,93     | 65,21                            | 4,00   | 5,34    | 7,58    | -              |
|                                                                      | $[\text{PPN}]\text{Cl}$                                 | 800 1,39     | (65,49)                          | (4,12) | (5,37)  | (7,49)  | -              |
| $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ | $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ | 450 2,06     | 58,39                            | 3,57   | 4,82    | 9,66    | -              |
|                                                                      | $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{Cl}$                       | 500 1,20     | (58,15)                          | (3,49) | (4,84)  | (9,50)  | -              |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNMe}$                       | $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ | 640 2,93     | 28,64                            | 1,46   | 13,22   | 26,52   | -              |
|                                                                      | $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$                      | 410 2,77     | (28,59)                          | (1,44) | (13,34) | (26,16) | -              |
| $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CNEt}$                       | $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{CN}]$ | 520 2,38     | 32,73                            | 2,17   | 12,21   | 24,80   | -              |
|                                                                      | $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$                      | 440 2,30     | (32,17)                          | (2,25) | (12,50) | (24,52) | -              |
| $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNMe}$                                  | $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$            | 320 1,65     | 13,30                            | 1,72   | 30,14   | 29,10   | -              |
|                                                                      | $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$                      | 225 1,52     | (12,91)                          | (1,63) | (30,12) | (29,54) | -              |
| $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CNEt}$                                  | $\text{Na}[\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CN}]$            | 315 1,62     |                                  |        |         | 26,01   | -              |
|                                                                      | $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$                      | 290 1,53     | (18,01)                          | (2,52) | (28,01) | (27,46) | -              |

4. Darstellung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;

$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ )

Zur Darstellung der Alkylisonitril-Komplexe

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ :  $\text{R} = \text{Me}$ ;  $\text{M} = \text{Mo}$ :  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ;  $\text{M} = \text{W}$ :  $\text{R} = \text{Me}$ ) werden die entsprechenden Cyano-nitrosyl-carbonylmetallate  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in MeCN gelöst und mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) versetzt. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in  $\text{C}_6\text{H}_6$  aufgenommen und filtriert. Die Verbindungen fallen nach dem Abziehen des  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Trocknen im Hochvakuum feinpulvrig und meist analysenrein an. Bei Bedarf kann aus n-Hexan, dem geringe Mengen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugesetzt sind, bei  $-50^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden.

Zur Darstellung der Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) versetzt man die Suspensionen von  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$  in n-Hexan bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und rührt diese unter Lichtausschluß 12 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird vom entstandenen NaCl und nicht umgesetzten  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})\text{CN}]$  abfiltriert und das Solvens im Vakuum abgezogen. Die roten Rückstände werden aus n-Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert.

Versuchsbedingungen, Ausbeuten, Analysen und Eigenschaften sind in Tab. 21 und 22 zusammengefaßt.

Tab. 21: Versuchsbedingungen und Ausbeuten für

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  (M = Cr, Mo, W; R = Me, Et,  
SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>)

| Darstellung von<br>(Cp = $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ) | Einwaagen (mg/mmol)                                                        | Solvens<br>[ml]                       | Aus-<br>beute<br>[%] |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
| CpCr(NO)(CO)CNMe                                           | Na[CpCr(NO)(CO)CN] [Me <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub><br>750/3,35 488/3,30 | MeCN<br>30                            | 82                   |
| CpMo(NO)(CO)CNMe                                           | Na[CpMo(NO)(CO)CN] [Me <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub><br>690/2,57 370/2,50 | MeCN<br>30                            | 85                   |
| CpW(NO)(CO)CNMe                                            | Na[CpW(NO)(CO)CN] [Me <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub><br>725/2,04 293/1,98  | MeCN<br>30                            | 79                   |
| CpMo(NO)(CO)CNEt                                           | Na[CpMo(NO)(CO)CN] [Et <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub><br>550/2,05 380/2,00 | MeCN<br>25                            | 80                   |
| CpMo(NO)(CO)CNSiMe <sub>3</sub>                            | Na[CpMo(NO)(CO)CN] Me <sub>3</sub> SiCl<br>793/2,96 440/4,05               | n-Hexan<br>100                        | 65                   |
| CpMo(NO)(CO)CNGeMe <sub>3</sub>                            | Na[CpMo(NO)(CO)CN] Me <sub>3</sub> GeCl<br>705/2,63 395/2,58               | n-Hexan<br>120                        | 76                   |
| CpMo(NO)(CO)CNSnMe <sub>3</sub>                            | Na[CpMo(NO)(CO)CN] Me <sub>3</sub> SnCl<br>785/2,93 378/1,90               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub><br>35 | 39                   |

Tab. 22: Analysenergebnisse, Farben und Schmelzpunkte von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNR}$  (M = Cr, Mo, W;  
R = Me, Et, SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>, SnMe<sub>3</sub>)

| Verbindung<br>(Cp = $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ) | Analysen gef. (ber) [%] |                |                  |                     | Farbe          | Schmelzp.<br>[°C] |
|-------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|------------------|---------------------|----------------|-------------------|
|                                                       | C                       | H              | N                | Cr/Mo/W<br>Si/Ge/Sn |                |                   |
| CpCr(NO)(CO)CNR                                       | 44,30<br>(44,45)        | 4,03<br>(3,73) | 12,80<br>(12,96) | 24,50<br>(24,05)    | dunkel-<br>rot | 98                |
| CpMo(NO)(CO)CNR                                       | 37,03<br>(36,94)        | 3,20<br>(3,10) | 10,80<br>(10,77) | 36,58<br>(36,89)    | rot-<br>orange | 110               |
| CpW(NO)(CO)CNR                                        | 28,07<br>(27,61)        | 2,26<br>(2,32) | 7,75<br>(8,05)   | 52,45<br>(52,83)    | hell-<br>rot   | 133               |
| CpMo(NO)(CO)CNEt                                      | 39,85<br>(39,43)        | 3,71<br>(3,68) | 10,13<br>(10,22) | 35,42<br>(35,00)    | rot-<br>orange | 71                |
| CpMo(NO)(CO)CNSiMe <sub>3</sub>                       | 37,70<br>(37,74)        | 4,30<br>(4,43) | 9,15<br>(8,80)   | 30,40<br>(30,15)    | orange         | 51<br>(Zers.)     |
| CpMo(NO)(CO)CNGeMe <sub>3</sub>                       | 33,13<br>(33,11)        | 3,90<br>(3,89) | 7,73<br>(7,72)   | 26,10<br>(26,45)    | dunkel-<br>rot | 105<br>(Zers.)    |
| CpMo(NO)(CO)CNSnMe <sub>3</sub>                       | 29,36<br>(29,38)        | 3,54<br>(3,45) | 6,67<br>(6,85)   | 23,28<br>(23,46)    | dunkel-<br>rot | 98<br>(Zers.)     |

5. Darstellung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  (M = Cr, Mo, W)

Die auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlten Lösungen von ca. 1 - 2 mmol  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NO})(\text{CO})\text{CNMe}$  (M = Cr, Mo, W) in 20 ml eines MeCN/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisches (1 : 2) werden unter Rühren sukzessiv mit den äquimolaren Mengen von  $\text{NOPF}_6$  versetzt. Unter CO-Entwicklung und Verfärben der Lösungen von rot nach grün bilden sich grüne Niederschläge, die noch weitere 30 min gerührt werden. Zur vollständigen Ausfällung gibt man 75 - 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zu, filtriert die Niederschläge ab und kristallisiert aus Aceton/ $\text{Et}_2\text{O}$  um. Die hierbei anfallenden kleinen, grünen Kristallnadeln sind analysenrein.

Tab. 23: Analysenergebnisse und Ausbeuten von



| Verbindung<br>(Cp = $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ) | Analysen gef. (ber.) [%] |                |                  |                  |                |  | Ausbeute<br>[%] |
|-------------------------------------------------------|--------------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|--|-----------------|
|                                                       | C                        | H              | N                | Cr/Mo/W          | P              |  |                 |
| $[\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$    | 23,54<br>(23,15)         | 2,26<br>(2,22) | 11,55<br>(11,57) | 14,08<br>(14,32) | 8,89<br>(8,53) |  | 72              |
| $[\text{CpMo}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$    | 21,15<br>(20,66)         | 2,02<br>(1,98) | 10,19<br>(10,32) | 23,08<br>(23,57) | 8,00<br>(7,61) |  | 78              |
| $[\text{CpW}(\text{NO})_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$     | 17,38<br>(16,99)         | 1,59<br>(1,63) | 8,58<br>(8,49)   | 37,32<br>(37,15) | 6,50<br>(6,26) |  | 81              |

6. Darstellung von  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  (E = Sn, Pb)

Zur Darstellung von  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  (E = Sn, Pb) erwärmt man die jeweiligen Einwaagen von  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (Tab. 24) in 45 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  im Einschlußrohr 10 h lang auf  $100^\circ\text{C}$ . Nach dem Abkühlen werden die schuppenartig auskristallisierten Salze auf einer G3-Fritte abgesaugt und dreimal mit je 25 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  gewaschen. Die beiden Verbindungen liegen nach dem Trocknen im Hochvakuum analysenrein vor.

Tab. 24: Einwaagen, Ausbeuten und Analysenergebnisse von  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  (E = Sn, Pb)

| Verbindung                                                               | Einwaagen                                        |          | Ausb. | Farbe            |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------|-------|------------------|
|                                                                          | mg                                               | mmol     | [%]   |                  |
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ | 663 1,00 | 85    | beige            |
|                                                                          | $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$                    | 385 2,10 |       |                  |
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ | 751 1,00 | 82    | dunkel-<br>braun |
|                                                                          | $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$                    | 385 2,10 |       |                  |

| Verbindung                                                               | Analysenergebnisse gef. (ber.) [%] |        |        |         |         |        |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------|--------|---------|---------|--------|
|                                                                          | C                                  | H      | N      | Mn      | Sn/Pb   | Na     |
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | 37,49                              | 1,35   | 3,97   | 15,29   | 17,29   | 6,38   |
|                                                                          | (37,49)                            | (1,43) | (3,97) | (15,59) | (16,84) | (6,52) |
| $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$ | 32,69                              | 1,28   | 3,33   | 14,13   | 25,80   | 6,21   |
|                                                                          | (32,31)                            | (1,27) | (3,53) | (13,85) | (26,11) | (5,80) |

7. Darstellung von  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn: R = Me, Et,

$\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ; E = Pb: R = Me, Et)

Zur Darstellung der Isonitril-Komplexe  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn: R = Me, Et,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ; E = Pb: R = Me, Et) werden die Lösungen von  $\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$  in MeCN mit  $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{GeCl}$  versetzt und etwa 10 min gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der überschüssigen flüchtigen Ausgangsverbindungen ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ ) im Vakuum, werden die klebrigen Rückstände mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  extrahiert. Im Falle der Alkylisonitril-Verbindungen werden diese benzolischen Lösungen stark eingeeengt und an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Aktivitätsstufe I) chromatographiert, wobei die Komplexe mit einem Gemisch aus  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 : 1) eluiert werden. Nach dem Abdestillieren der Solvenzien und Trocknen im Hochvakuum liegen  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn, Pb: R = Me, Et) analysenrein vor. Da sich  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNSiMe}_3]_2$  und  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNGeMe}_3]_2$  während des Chromatographierens zersetzen, muß in diesen Fällen das  $\text{C}_6\text{H}_6$  vollständig entfernt werden. Die Rückstände werden dann aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-Hexan-Gemischen (1 : 1 bis 1 : 3) bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert, wobei sich die Verbindungen als prismenförmige Kristalle abscheiden.

Reaktionsbedingungen, Eigenschaften, Ausbeuten, Analyseergebnisse und rel. Molekülmassen (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) sind in Tab. 25 und 26 zusammengefaßt.

Tab. 25: Reaktionsbedingungen, Eigenschaften und Ausbeuten für  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn: R = Me, Et, SiMe<sub>3</sub>, GeMe<sub>3</sub>; E = Pb: R = Me, Et)

| Darstellung von                                                 | Einwaagen (mg/mmol)<br>$\text{Na}_2\{\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]_2\}$<br>RCl | Solvens<br>MeCN<br>[ml] | Farbe     | Schmp.<br>[°C] | Ausb.<br>[%] |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|----------------|--------------|
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$     | 722/1,03<br>312/2,11<br>[Me <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub>                                            | 40                      | hellgelb  | 170            | 69           |
| $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$     | 705/0,89<br>288/1,95<br>[Me <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub>                                            | 40                      | dunkelrot | 173            | 57           |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$     | 628/0,89<br>345/1,82<br>[Et <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub>                                            | 30                      | hellgelb  | 129            | 70           |
| $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$     | 675/0,85<br>330/1,74<br>[Et <sub>3</sub> O]BF <sub>4</sub>                                            | 40                      | dunkelrot | 122            | 54           |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNSiMe}_3]_2$ | 825/1,17<br>300/2,76<br>Me <sub>3</sub> SiCl                                                          | 50                      | gelb      | 150            | 24           |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNGeMe}_3]_2$ | 792/1,12<br>375/2,45<br>Me <sub>3</sub> GeCl                                                          | 50                      | gelb      | 144            | 27           |

Tab. 26: Analysenergebnisse und rel. Molekülmassen von  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn: R = Me, Et,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ; E = Pb: R = Me, Et)

| Verbindung                                                      | Analysen gef. (ber.) [%] |                     |                     |                        | Si/Ge                     | Rel. Mol.-<br>masse<br>gef. (ber.) |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$     | C<br>41,81<br>(41,84)    | H<br>2,38<br>(2,34) | N<br>4,16<br>(4,07) | Mn<br>15,66<br>(15,95) | Sn/Pb<br>17,48<br>(17,23) | 672<br>(688,97)                    |
| $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$     | C<br>36,87<br>(37,08)    | H<br>1,96<br>(2,07) | N<br>3,54<br>(3,60) | Mn<br>14,38<br>(14,13) | Sn/Pb<br>26,26<br>(26,65) | 759<br>(777,47)                    |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$     | C<br>43,64<br>(43,55)    | H<br>2,90<br>(2,81) | N<br>3,81<br>(3,91) | Mn<br>15,02<br>(15,32) | Sn/Pb<br>16,89<br>(16,55) | 698<br>(717,03)                    |
| $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNEt}]_2$     | C<br>38,90<br>(38,77)    | H<br>2,59<br>(2,50) | N<br>3,57<br>(3,48) | Mn<br>13,78<br>(13,64) | Sn/Pb<br>25,40<br>(25,72) | 791<br>(805,53)                    |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNSiMe}_3]_2$ | C<br>41,98<br>(41,76)    | H<br>3,49<br>(3,50) | N<br>3,82<br>(3,48) | Mn<br>13,82<br>(13,64) | Sn/Pb<br>14,39<br>(14,74) | 785<br>(805,29)                    |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNGeMe}_3]_2$ | C<br>37,91<br>(37,61)    | H<br>3,21<br>(3,16) | N<br>3,12<br>(3,13) | Mn<br>12,61<br>(12,29) | Sn/Pb<br>13,58<br>(13,27) | 862<br>(894,29)                    |

8. Darstellung von  $\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn, Pb; R = Me, Et)

In eine auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 1 mmol  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}]_2$  (E = Sn, Pb; R = Me, Et) in 40 ml  $\text{CHCl}_3$  wird ca. 30 min lang trockener HCl eingeleitet. Danach wird der überschüssige HCl durch  $\text{N}_2$  entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die flockig anfallenden Zersetzungsprodukte werden abfiltriert. In die auf ca. 10 ml eingegangenen Filtrate gibt man 50 - 75 ml n-Hexan und läßt dann die gelben bzw. roten Verbindungen bei  $-30^\circ\text{C}$  auskristallisieren. Nach dem Abfiltrieren werden die nadel- oder schuppenförmigen Kristalle mit n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Bei Bedarf kann ein weiteres Mal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$  (1 : 4) umkristallisiert werden.

Ausbeuten: 55 - 65%

Analysenergebnisse, rel. Molekülmassen (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), Farben und Schmelzpunkte sind in Tab. 27 zusammengefaßt.

Tab. 27: Analysenergebnisse, rel. Molekülmassen, Farben und Schmelzpunkte von  $\text{Cl}_2\text{E}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$   
(E = Sn, Pb; R = Me, Et)

| Verbindung                                                           | Analysen gef. (ber.) [%] |                |                |                  |                  | Rel. Mol.-<br>masse<br>gef.<br>(ber.) | Farbe         | Schmp.<br>[°C] |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|---------------------------------------|---------------|----------------|
|                                                                      | C                        | H              | N              | Mn               | Pb/Sn            | Cl                                    |               |                |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$          | 23,92<br>(23,80)         | 0,92<br>(0,99) | 4,52<br>(4,63) | 18,53<br>(18,14) | 19,25<br>(19,60) | 11,42<br>(11,71)                      | hell-<br>gelb | 136            |
| $\text{Cl}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$          | 20,84<br>(20,76)         | 0,81<br>(0,87) | 3,76<br>(4,03) | 15,48<br>(15,83) | 29,42<br>(29,85) | 10,41<br>(10,21)                      | hell-<br>rot  | 119            |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}^i\text{Et}]_2$ | 26,63<br>(26,53)         | 1,48<br>(1,59) | 4,22<br>(4,42) | 17,45<br>(17,34) | 19,10<br>(18,73) | 11,02<br>(11,19)                      | hell-<br>gelb | 89             |
| $\text{Cl}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CN}^i\text{Et}]_2$ | 23,48<br>(23,28)         | 1,42<br>(1,40) | 3,79<br>(3,88) | 15,56<br>(15,21) | 28,28<br>(28,69) | 9,53<br>(9,82)                        | hell-<br>rot  | 99             |

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- 2) D. H. Harris und M. F. Lappert in Journal of Organo-metallic Chemistry Library (D. Seyferth, A. G. Davis, E. O. Fischer, J. F. Normant und O. A. Reutov), Bd. 2, S. 13, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam 1976.
- 3) U. Wannagat und H. Seyffert, Angew. Chem. 77, 457 (1965).
- 4) R. B. King, Inorg. Chem. 6, 25 (1967).
- 5) H. Behrens und J. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem. 306, 94 (1960).
- 6) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).
- 7) H. Behrens und D. Herrmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 351 225 (1967).
- 8) H. Behrens und H. Zizlsperger, Z. Naturforsch. 16b, 349 (1961).
- 9) E. O. Fischer, R. J. J. Schneider und J. Müller, J. Organo-metal. Chem. 14, P4 (1968).
- 10) H. Behrens, H.-J. Ranly und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 299 (1974).
- 11) H.-J. Ranly, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- 12) D. Rehder, Z. Naturforsch. 31b, 273 (1976).
- 13) H. Behrens und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 193 (1975).

- 14) M. Moll, H. Behrens, R. Kellner, H. Knöchel und P. Würstl,  
Z. Naturforsch. 31b, 1019 (1976).
- 15) D. Achatz, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 16) H. Brunner, Chem. Ber. 102, 305 (1969).
- 17) H. Behrens, K. Geibel, R. Kellner, M. Moll und P. Würstl,  
VII. Internat. Conf. on Organometal. Chem., Venedig,  
Abstracts of Papers, 1975, 30.
- 18) H. Behrens, M. Moll, W. Popp und P. Würstl, Z. Natur-  
forsch. 32b, 1227 (1977).
- 19) E. Sepp, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 20) M. Moll, H. Behrens und W. Popp, Z. Anorg. Allg. Chem.  
458, 202 (1979).
- 21) H. Behrens und W. Popp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22) H. Behrens, H.-J. Seibold, P. Merbach und M. Moll,  
Z. Naturforsch., im Druck.
- 23) H. Behrens, H.-J. Seibold, P. Merbach und M. Moll,  
J. Organometal. Chem., im Druck.
- 24) V. Schneider, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg  
1978.
- 25) E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner und H. O. Stahl,  
Z. Naturforsch. 10b, 598 (1955).
- 26) T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 3,  
104 (1956).
- 27) P. Würstl, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 28) H. Behrens und V. Schneider, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 29) H. Knöchel, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971.
- 30) H. Behrens und P. Würstl, unveröffentlichte Ergebnisse.

- 31) E. Sepp, A. Pürzer, G. Thiele und H. Behrens, Z. Naturforsch. 33b, 261 (1978).
- 32) C. Krüger und E. G. Rochow, J. Organometal. Chem. 1, 476 (1964).
- 33) U. Wannagat, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 225 (1964).
- 34) C. Krüger, J. Organometal. Chem. 9, 125 (1967).
- 35) B. Martel und E. Aly, J. Organometal. Chem. 29, 61 (1971).
- 36) N. Wiberg, H. Bachhuber und G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972).
- 37) H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 38) M. Freund, Chem. Ber. 21, 931 (1888).
- 39) E. G. J. Hartley, J. Chem. Soc. 97, 1066 (1910).
- 40) J. Meyer, H. Domann und W. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 230, 336 (1937).
- 41) W. Z. Heldt, J. Org. Chem. 26, 3226 (1961).
- 42) A. Vogler in Organic Chemistry (I. Ugi), Vol. 20, S. 231, Academic Press, New York 1971.
- 43) P. J. C. Walker und R. F. Mawby, J. Chem. Soc. (A) 1971, 3006.
- 44) J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2119.
- 45) H. Behrens, M. Moll und P. Würstl, Z. Naturforsch. 31b 1017 (1976).
- 46) H. Behrens, M. Moll, W. Popp, H.-J. Seibold, E. Sepp und P. Würstl, J. Organometal. Chem. 192, 389 (1980).

- 47) H. Behrens, P. Würstl, P. Merbach und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 16 (1979).
- 48) P. M. Treichel, E. Pitcher, R. B. King und F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2593 (1961).
- 49) C. G. Barraclough und J. Lewis, J. Chem. Soc. 1960, 4842.
- 50) H. Wawersik und F. Basolo, Inorg. Chem. 6, 1066 (1966).
- 51) R. D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2486 (1962).
- 52) H. J. Haupt, W. Schubert und F. Huber, J. Organometal. Chem. 54, 231 (1973).
- 53) W. Hieber und J. S. Anderson, Z. Anorg. Allg. Chem. 211, 132 (1933).
- 54) L. Malatesta und A. Araneo, J. Chem. Soc. 1957, 3803.
- 55) W. Hieber und A. Thalsofer, Angew. Chem. 68, 679 (1956).
- 56) W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber. 96, 1643 (1963).
- 57) J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. 20b, 920 (1965).
- 58) D. W. McBride, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, Inorg. Chem. 1, 386 (1962).
- 59) H. Saberwal und A. R. Burg, Inorg. Chem. 11, 3138 (1972).
- 60) R. F. Lambert und J. D. Johnston, Chem. Ind. 1960, 1267.
- 61) H. Wawersik und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4626 (1967).
- 62) F. Basolo und D. P. Keeton, Inorg. Chim. Acta 6, 33 (1972).
- 63) R. C. Dobbie und R. P. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 189.
- 64) J. H. Enemark und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 6, 1575 (1967).
- 65) W. Hieber und H. Tengler, Z. Anorg. Allg. Chem. 318, 136 (1962).

- 66) J. Enemark und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 7, 2339 (1968).
- 67) R. B. King und T. F. Korenowski, J. Organometal. Chem. 17, 95 (1969).
- 68) W. Beck und K. Lottes, Chem. Ber. 98, 2657 (1965).
- 69) O. Crichton und A. J. Rest, J. Nucl. Chem. Letters 9, 391 (1973).
- 70) W. Hieber, W. Beck und H. Tengler, Z. Naturforsch. 15b, 411 (1960).
- 71) M. Herberhold und A. Razavi, J. Organometal. Chem. 67, 81 (1972).
- 72) M. Herberhold und A. Razavi, Angew. Chem. 84, 1150 (1972).
- 73) H. Behrens, E. Lindner und H. Schindler, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 119 (1969).
- 74) H. Behrens, E. Lindner und H. Schindler, Chem. Ber. 99, 2399 (1966).
- 75) W. P. Griffith, Q. Rev., Chem. Soc. 16, 188 (1962).
- 76) R. Nast und M. Rohmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 271 (1956).
- 77) F. A. Cotton, R. R. Monchamp, R. J. M. Henry und R. C. Young, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 28 (1959).
- 78) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 2080 (1967).
- 79) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 7, 1499 (1968).
- 80) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 7, 1818 (1968).
- 81) L. B. Handy, J. K. Ruff und L. E. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7312 (1970).
- 82) D. N. Duffy und B. K. Nicholson, J. Organometal. Chem. 164, 227 (1979).
- 83) N. G. Connelly und C. Gardner, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1525.

- 84) R. D. Wilson und R. Bau, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7601 (1974).
- 85) M. Y. Darensbourg, H. Barros und L. Borman, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1647 (1977).
- 86) S. K. Satija und B. I. Swanson, Inorg. Synth. 16, 1 (1976).
- 87) B. A. Frenz, J. H. Enemark und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 8, 1288 (1969).
- 88) A. J. Rest und D. J. Taylor, J. Chem., Chem. Commun. 1977, 717.
- 89) A. Poletti, G. Paliani, R. Cataliotti, A. Toffani und A. Santucci, J. Organometal. Chem. 43, 377 (1972).
- 90) G. Barna und J. S. Butler, Can. J. Spectroscopy 17, 2 (1972).
- 91) A. R. Rossi und R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 365 (1975)
- 92) J. W. Faller, Adv. Organometal. Chem. 16, 211 (1977).
- 93) L. M. Jackman und F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 377 und S. 489, Academic Press, New York 1975.
- 94) M. Moll, H.-J. Seibold und W. Popp, J. Organometal. Chem. 191, 193 (1980).
- 95) H.-J. Seibold, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1980.
- 96) P. Meakin und J. P. Jesson, J. Amer. Chem. Soc. 95, 7272 (1973).
- 97) P. Meakin und J. P. Jesson, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1254 (1975).
- 98) F. A. Cotton, A. Danti, J. S. Waugh und R. W. Fessenden, J. Chem. Phys. 29, 1427 (1958).

- 99) R. Bramley, B. N. Figgis und R. S. Nyholm, Trans. Faraday Soc. 58, 1893 (1962).
- 100) H. Brunner, J. Organometal. Chem. 16, 119 (1969).
- 101) M. Herberhold und H. Alt, Liebigs Ann. Chem. 1976, 292.
- 102) M. Herberhold, H. Alt und C. Kreiter, Liebigs Ann. Chem. 1976, 300.
- 103) H. Alt, M. Herberhold, C. Kreiter und H. Strack, J. Organometal. Chem. 77, 353 (1974).
- 104) B. F. G. Johnson und J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 7, 277 (1966).
- 105) R. P. Stewart, Jr., J. Organometal. Chem. 70, C8 (1974).
- 106) R. P. Stewart, Jr., und G. T. Moore, Inorg. Chem. 14, 2699 (1975).
- 107) E. O. Fischer und P. Künzel, Z. Anorg. Allg. Chem. 317, 226 (1962).
- 108) G. Landgraf, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- 109) R. C. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1964).
- 110) K. Stanley und M. C. Baird, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6598 (1975).
- 111) International Tables for X-Ray Crystallography Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham (Engl.) 1962.
- 112) W. Hieber und U. Teller, Z. Anorg. Allg. Chem. 249, 43 (1942).
- 113) H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. Organometal. Chem. 3, 113 (1965).
- 114) D. H. Harris, M. F. Lappert, J. P. Pedley und G. J. Sharp, J. Chem. Soc., Dalton. Trans. 1976, 945.

- 115) R. E. Dessy, R. L. Pohl und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5121 (1966).
- 116) R. B. King, Accounts Chem. Res. 3, 417 (1970).
- 117) D. J. Scherer, Angew. Chem. 81, 871 (1969).
- 118) J. M. Burlitch, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1968, 887.
- 119) W. Hieber und W. Schropp, Chem. Ber. 93, 455 (1960).
- 120) W. Schubert, H. J. Haupt und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 77 (1975).
- 121) R. D. Adams, Inorg. Chem. 15, 174 (1976).
- 122) J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 6, 1365 (1967).
- 123) R. E. Bichler, H. C. Clark, B. K. Hunter und A. T. Rake, J. Organometal. Chem. 69, 367 (1974).
- 124) L. M. Bower und M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. (A) 1968, 706.
- 125) A. Terzis, T. Strekas und T. G. Spiro, Inorg. Chem. 13, 1346 (1974).
- 126) N. A. D. Carey und H. C. Clark, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 293.
- 127) N. A. D. Carey und H. C. Clark, Inorg. Chem. 7, 94 (1968).
- 128) H. Behrens, K. Görting, P. Merbach und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. 454, 67 (1979).
- 129) P. N. Preston, L. H. Sutcliffe und B. Taylor, Spectrochim. Acta 28A, 197 (1972).
- 130) S. Onaka, Y. Yoshikawa und H. Yamatera, J. Organometal. Chem. 157, 187 (1978).

- 131) G. Sheldrick, University of Cambridge, Strukturbestimmungsprogramm SHELX 76, private Mitteilung, TR 440 Version: W. Kehr, Erlangen 1977.
- 132) C. K. Johnson, Oakridge National Laboratory, Report 3794, Oakridge Tenn. 1965, Upd. 1971, TR 440 Version: W. Kehr, Erlangen 1978.
- 133) P. T. Kilbourn und H. M. Powell, Chem. Ind. 12, 1578 (1964).
- 134) B. P. Biryukov, Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, O. P. Osipova und M. Ya. Zakharova, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 749.
- 135) B. P. Biryukov, O. P. Solodova und Yu. T. Struchkov, J. Struct. Chem. 9, 171 (1968).
- 136) H. Preut, W. Wolfes und H. J. Haupt, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 121 (1975).
- 137) H. B. Weber und R. F. Bryan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1966, 443.
- 138) R. F. Bryan, J. Chem. Soc. (A) 1967, 172.
- 139) L. F. Dahl und R. E. Rundle, Acta Cryst. 16, 419 (1963).
- 140) R. F. Bryan, J. Chem. Soc. (A) 1968, 696.
- 141) J. H. Tsai, J. J. Flynn und F. B. Boer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 702.
- 142) P. J. Hansen und R. A. Jacobson, J. Organometal. Chem. 6, 389 (1966).
- 143) M. L. Katcher und G. L. Simon, Inorg. Chem. 11, 1651 (1972).
- 144) N. I. Gapotchentko, N. V. Alekseev, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, I. A. Ronova und Yu. T. Struchkov, J. Organometal. Chem. 23, 525 (1970).

- 145) S. Onaka, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 319 (1975).
- 146) Y. K. Ho und J. J. Zuckerman, J. Organometal. Chem. 49, 1 (1973).
- 147) M. Elian und R. Hoffmann, Inorg. Chem. 14, 1058 (1975).
- 148) M. Bigorgne und A. Bouquet, J. Organometal. Chem. 1, 101 (1963).
- 149) J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1246.
- 150) H. Behrens, G. Thiele, A. Pürzer, P. Würstl und M. Moll, J. Organometal. Chem. 160, 255 (1978).
- 151) K. F. Purcell, J. Amer. Chem. Soc. 89, 247 (1967).
- 152) W. Schöniger, Mikrochem. Acta 1956, 869.
- 153) B. Wurtzschmitt, Chem.-Ztg. 74, 27 (1950).
- 154) C. R. Krüger und H. Niederprüm, Inorg. Synth. 8, 15 (1966).
- 155) J. H. Eisch und R. B. King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, S. 164, Academic Press, New York 1965.
- 156) H. Meerwein in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 336, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1964.
- 157) J. K. Ruff und W. J. Schlientz, Inorg. Synth. 15, 84 (1973).

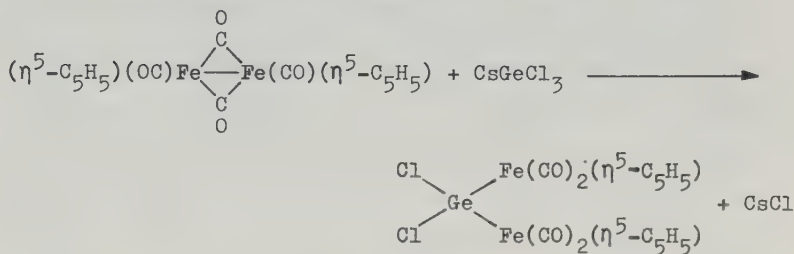
B. BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER  
CARBONYLKOMPLEXE MIT  
GERMANIUM - BZW. ZINN -  
ÜBERGANGSMETALL - BINDUNGEN

ALLGEMEINER TEIL

I. Einleitung

Die folgenden Untersuchungen befassen sich mit der Darstellung von Carbonylkomplexen mit Übergangsmetall-Germanium- und Übergangsmetall-Zinn-Bindungen. Formal leiten sich solche Komplexe von den Tetrahalogeniden  $\text{GeCl}_4$  bzw.  $\text{SnX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) durch Ersatz von zwei oder drei Halogenatomen durch Carbonylmetallat-Reste ab.

Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen mit zwei gleichen Carbonylmetallat-Gruppen können durch Insertierung von  $\text{GeX}_2$  bzw.  $\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) in die Metall-Metall-Bindungen zweikerniger Metall-carbonyle und deren Substitutionsprodukte dargestellt werden 1-12). Solche Reaktionen verlaufen z. B. gemäß:



$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PBu}_3, \text{PEt}_3, \text{P(OPh)}_3, \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$ ) bilden sich auch aus  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{Re}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{SnCl}_2$ , feinverteiltem Kobaltmetall und den genannten Liganden unter hohem CO-Druck (ca. 200 bar) bei  $200^\circ\text{C}$  13-15).

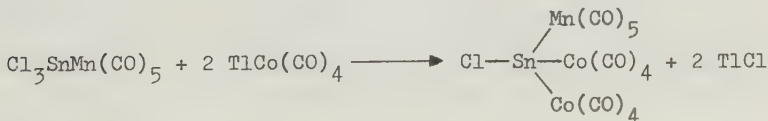
Bemerkenswerterweise verlaufen Versuche mit  $\text{SnCl}_2$  und zweikernigen Metallcarbonyl-Komplexen, die verschiedene Übergangsmetallatome enthalten, nicht immer analog. Während sich  $\text{SnCl}_2$  im Falle des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-CO})_2\text{Fe}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  in die heteroatomare Ni-Fe-Bindung unter Bildung von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  einschieben läßt <sup>16)</sup>, erhält man aus  $\text{SnCl}_2$  und  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M-W}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) nicht die erwarteten Verbindungen mit M-Sn-W-Bindungen, sondern Gemische aus  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{W}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  <sup>10)</sup>. Hieraus ergibt sich eindeutig, daß Insertierungsreaktionen für die Darstellung ge-

mischter Carbonylmetallato-Komplexe im allgemeinen nicht geeignet sind.

Dagegen konnten Hackett und Manning zeigen, daß bei den Umsetzungen von  $\text{Cl}_3\text{SnM}(\text{CO})_x(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $x = 3$ ;  $\text{Fe}$ :  $x = 2$ ) mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  solche Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexe mit zwei verschiedenen Carbonylmetallat-Resten entstehen <sup>17)</sup>. Nach dem gleichen Prinzip konnten von den genannten Autoren auch Verbindungen mit zwei verschiedenen Carbonylmetallat-Gruppen der VI. Nebengruppe, nämlich die Komplexe  $\text{X}_2\text{Sn}[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{M}'(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$ ;  $\text{M} \neq \text{M}' = \text{Cr, Mo, W}$ ) dargestellt werden <sup>9)</sup>.

Eine von Nesmeyanov et al <sup>18)</sup> entwickelte Methode zur Synthese solcher Verbindungen mit ungleichen Carbonylmetallat-Resten geht von  $\text{Ph}_2\text{ClSnMn}(\text{CO})_5$  aus. Bei den Reaktionen mit  $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$  bzw.  $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) bilden sich die Diphenyl-Komplexe  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Re}(\text{CO})_5]$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{M}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ , die sich dann mit  $\text{HCl}$  in die entsprechenden Dichloro-Komplexe überführen lassen. Dieser Syntheseweg ist aber nicht nur umständlich und aufwendig, sondern auch nur begrenzt anwendbar, da bei den Reaktionen mit Halogenwasserstoffen in manchen Fällen auch die Metall-Metall-Bindungen gespalten werden <sup>19-21)</sup>. So führt z. B. die Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  mit  $\text{HBr}$  nicht zur entsprechenden Dibromo-zinn(IV)-Verbindung, sondern zu einer Spaltung der relativ schwachen  $\text{Sn-Co}$ -Bindung <sup>22)</sup>.

Nach Untersuchungen von Dighe und Orchin <sup>23)</sup> bzw. Behrens und Görting <sup>24)</sup> resultieren aus den Reaktionen von Trichloro-carbonylm Metallato- und Dichloro-bis(carbonylm Metallato)-zinn(IV)-Komplexen mit Natrium-carbonylm Metallaten nicht trennbare Verbindungsgemische. Dagegen konnten Behrens und Görting <sup>24)</sup> zeigen, daß bei der Umsetzung von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  <sup>25,26)</sup> in THF im Molverhältnis 1 : 1 das früher bereits beschriebene  $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$  <sup>27)</sup> in quantitativen Ausbeuten entsteht. Dieser neue Syntheseweg mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  oder anderen Thallium-carbonylm Metallaten <sup>28-31)</sup> konnte dann sehr erfolgreich für die Darstellung zahlreicher neuer Dichloro-bis(carbonylm Metallato)- und Monochloro-tris(carbonylm Metallato)-zinn(IV)-Komplexe mit verschiedenen Carbonylm Metallat-Resten angewendet werden (Tab. 1) <sup>24,32,33)</sup>. So ist z. B. die gezielte Synthese von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  und  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  möglich, wenn man  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 1 : 2 umsetzt:



Ausgehend von den gemischten Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Mn}(\text{CO})_5]$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$

kann man mit  $\text{TlCo(CO)}_4$  auch Komplexe mit drei verschiedenen Carbonylmetallat-Resten am zentralen Zinnatom erhalten (Tab. 1).

Der unterschiedliche Reaktionsablauf der Chloro-(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit Natrium- und Thallium-carbonylmetallaten beruht vermutlich darauf, daß  $\text{NaCl}$  in THF relativ gut löslich ist, während  $\text{TlCl}$  in diesem Solvens quantitativ ausfällt. Hierdurch werden Gleichgewichtsreaktionen verhindert und damit die Bildung von Verbindungsgemischen, in denen ein und mehrere Chloratome durch Carbonylmetallat-Reste ersetzt sind, ausgeschlossen. Eine Einschränkung erfährt diese Methode mit Thallium-carbonylmetallaten allerdings durch die geringe Stabilität von Thallium(I)-Verbindungen starker nucleophiler Anionen, wie  $[\text{Fe(CO)}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^-$  und  $[\text{Mn(CO)}_5]^-$  <sup>30</sup>).

Im Rahmen dieser Arbeit werden nun mit den Thallium(I)-Komplexen  $\text{TlCo(CO)}_4$  und  $\text{TlFe(NO)(CO)}_3$  <sup>28</sup>) weitere gemischte Carbonylmetallato-zinn(IV)-Derivate dargestellt. Darüberhinaus werden die Versuche auch auf die entsprechenden Germaniumverbindungen ausgedehnt.

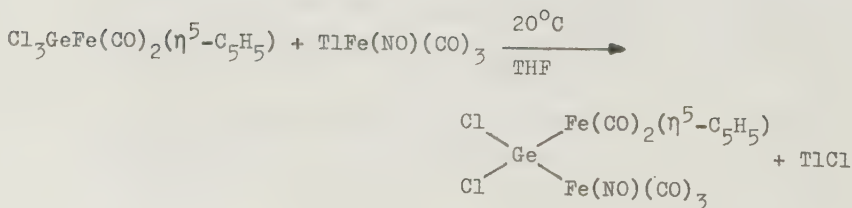
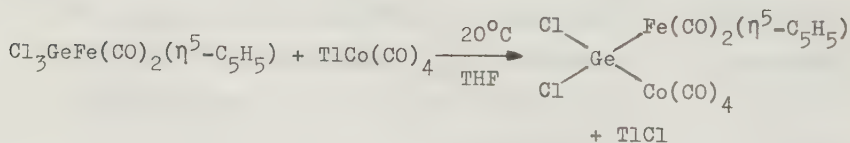
Tab. 1: Bisher mit Thallium-carbonylmetallaten dargestellte  
Dichloro-bis(carbonylmetallato)- und Chloro-tris-  
(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen  
(Cp =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ , L =  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Reaktionskomponenten                    |                                                                                                  | Reaktionsprodukte                                                                                             |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$                                                            | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$                                        |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{L}$                                                    | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Co}(\text{CO})_4]$                                |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$                                                   | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$                               |
| $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$   | $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$                                                   | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$                    |
| $\text{TlCr}(\text{CO})_3\text{Cp}$     | $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$                                                            | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}]$                               |
| $\text{TlCr}(\text{CO})_3\text{Cp}$     | $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$                                                   | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}]$                      |
| 2 $\text{TlCo}(\text{CO})_4$            | $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$                                                            | $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$                                               |
| 2 $\text{TlCo}(\text{CO})_4$            | $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{L}$                                                    | $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$                                       |
| 2 $\text{TlCo}(\text{CO})_4$            | $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$                                                   | $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$                                      |
| 2 $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ | $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$                                                   | $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$                           |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$                                                 | $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$                                               |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$                                                 | $\text{ClSn}[\text{Re}(\text{CO})_5]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$                                               |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$                                        | $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$                                      |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2$                                        | $\text{ClSn}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$                                      |
| $\text{Tl}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3$   | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$                                        | $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Mn}(\text{CO})_5]$                                      |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}] -$<br>$[\text{Mn}(\text{CO})_5]$          | $\text{ClSn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}][\text{Mn}(\text{CO})_5] -$<br>$[\text{Co}(\text{CO})_4]$        |
| $\text{TlCo}(\text{CO})_4$              | $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}] -$<br>$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ | $\text{ClSn}[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Cp}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$<br>$[\text{Co}(\text{CO})_4]$ |

II. Darstellung und Eigenschaften neuer Dihalogeno-bis-  
(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-  
Verbindungen

Während in den letzten Jahren zahlreiche Dichloro-bis-carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit verschiedenen Carbonylmetallat-Resten dargestellt werden konnten, sind entsprechende Germanium-Komplexe bisher nicht bekannt. In der Literatur sind lediglich Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)-Verbindungen mit gleichen Carbonylmetallat-Gruppen beschrieben <sup>3,4,7,8,34-36</sup>).

Durch Umsetzung von  $\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  <sup>8,37,38</sup> mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  konnten nun auch Dichloro-germanium(IV)-Komplexe mit verschiedenen Carbonylmetallat-Resten in praktisch quantitativen Ausbeuten erhalten werden:



Für die Darstellung solcher Verbindungen, die an Stelle der  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Gruppe den  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Rest an das Germanium-Zentralatom gebunden haben, war es zunächst notwendig, das in der Literatur noch nicht beschriebene  $\text{Cl}_3\text{GeRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  zu synthetisieren, das man durch Einschiebung von  $\text{GeCl}_2$  in die Cl-Ru-Bindung von  $\text{ClRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  4,39,40) gemäß,

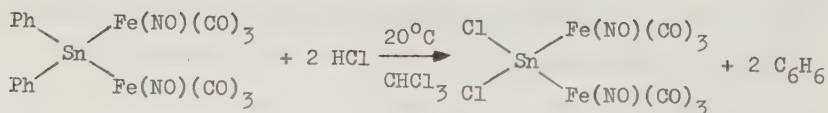


erhält. Bei der Umsetzung dieser Trichloro-germanium(IV)-Verbindung mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  bilden sich in ebenfalls ausgezeichneten Ausbeuten die neuen gemischten Komplexe  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Co}(\text{CO})_4]$  und  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ . Dagegen liegen die Ausbeuten bei der Darstellung von  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  aus  $\text{Cl}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$  41,42) und  $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  nur bei maximal 20%. Schon andere Autoren 43) hatten darauf hingewiesen, daß sich in Germaniumhalogeniden die Halogenatome wesentlich schwerer durch Carbonylmetallat-Reste substituieren lassen als in den entsprechenden Zinnverbindungen.

In Analogie zu den vorstehend beschriebenen Dichloro-bis-(carbonylmetallato)-germanium(IV)-Verbindungen konnten auch die in Tab. 2 aufgeführten Dichloro- und Dibromo-zinn(IV)-Komplexe aus  $\text{Cl}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  1),  $\text{Br}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  44,45),  $\text{Cl}_3\text{SnRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  4),  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  46,47),

$\text{Br}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  <sup>46)</sup> und  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$  <sup>48)</sup> zugänglich gemacht werden. Die Dichloro-Komplexe  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]\text{-}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  wurden bereits früher von Behrens und Görting <sup>24,32)</sup> auf ähnliche Weise erhalten.

Während man  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  <sup>7)</sup> durch Insertierung von  $\text{SnCl}_2$  in die Co-Co-Bindung von  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  darstellen kann, läßt sich dieser Syntheseweg für das isoelektronische  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  nicht anwenden, da der Komplex  $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  nicht bekannt ist.  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  wird jedoch gebildet, wenn man  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  mit  $\text{TiFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  zu  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  und dieses dann sekundär mit  $\text{HCl}$  gemäß,



umsetzt (Tab. 2). Ein Austausch der Phenylgruppen gegen Chlor in der entsprechenden Germaniumverbindung  $\text{Ph}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  erfolgt dagegen nicht.

Die neuen orange bis rot gefärbten, kristallinen, lichtempfindlichen Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- bzw. -zinn(IV)-Komplexe (Tab. 2) sind im trockenen Zustand relativ luftstabil. In polaren Lösungsmittel ( $\text{THF}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) sind sie sehr gut, in unpolaren Solvenzien dagegen nur mäßig löslich. Die Verbindungen mit  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}$  und

$\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-Resten}$  sind in unpolaren Lösungsmittel praktisch unlöslich.

Die Komplexe werden an Hand ihrer Massen- und Schwingungsspektren sowie ihrer Analysen und relativen Molekülmassen charakterisiert.

Tab. 2: Neue Dihalogeno-bis(carbonylm Metallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Verbindung                                                                                 | Farbe      | Schmelzp. x)<br>[°C] |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------|
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | orange     | 125                  |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | rotorange  | 115                  |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | gelborange | 113                  |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | orange     | 114                  |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | rotorange  | 101                  |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | rot        | 127                  |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | dunkelrot  | 119                  |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | orange     | 102                  |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | hellrot    | 92                   |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$                     | rotorange  | 104                  |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | hellrot    | 76                   |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | dunkelrot  | 103                  |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  | gelborange | 113                  |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$                                | rot        | 115                  |

x) unter Zersetzung

1. Massenspektren der Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-  
germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen

In den Massenspektren sämtlicher Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen (Tab. 3 - 8) werden in keinem Fall die entsprechenden Molekülionen registriert. Vielmehr treten stets die gegenüber diesem um ein CO ärmeren Fragmente als massenhöchste Ionen auf, deren vollständige, sukzessive Decarbonylierung den vorherrschenden Abbauprozess darstellt und damit für die weitgehende Identifizierung der genannten Verbindungen herangezogen werden kann (Tab. 2). Speziell aus den Spektren der Dichloro-Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{E}[\text{M}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  ( $\text{E} = \text{Ge}; \text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}; \text{E} = \text{Sn}; \text{M} = \text{Ru}$ ) kann in Hinblick auf die intensiven Fragmente  $\text{Cl}_2\text{EMFe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2^+$  (Tab. 3) geschlossen werden, daß primär ausschließlich die  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Gruppierung der sukzessiven Decarbonylierung unterliegt, woran sich dann erwartungsgemäß die Abspaltung von NO anschließt.

Neben der charakteristischen Eliminierung der CO-Liganden gewinnt insbesondere in den Massenspektren sämtlicher Di-chloro-Verbindungen die primäre Abspaltung von Cl zu den einwandfrei identifizierbaren Monochlorfragmenten

$\text{ClEMCo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_6^+$  (Tab. 4),  $\text{ClEMFe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})_5^+$  (Tab. 3),  $\text{ClEMnFe}(\text{NO})(\text{CO})_8^+$  (Tab. 5),  $\text{ClSnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_6^+$  (Tab. 6) und  $\text{ClSnMnFe}(\text{NO})(\text{CO})_7\text{PET}_2\text{Ph}^+$  (Tab. 7) deshalb erhebliche Bedeutung, da in ihnen noch sämtliche, ursprünglich im Komplex

Tab. 3: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren  
von  $X_2E[Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)][Fe(NO)(CO)_3]$  ( $X = Cl, Br$ ;  
 $E = Sn, Ge$ ;  $M = Fe, Ru$ )

| Fragmente                     | Relative Intensitäten a) für |          |                    |          |
|-------------------------------|------------------------------|----------|--------------------|----------|
|                               | $X = Cl$                     | $X = Cl$ | $X = Br$           | $X = Cl$ |
|                               | $E = Ge$                     | $E = Ge$ | $E = Sn$           | $E = Sn$ |
|                               | $M = Fe$                     | $M = Ru$ | $M = Fe$           | $M = Ru$ |
| $X_2EMFe(C_5H_5)(NO)(CO)_4^+$ | 13,0                         | 20,3     | 6,9                | 10,1     |
| $XEMFe(C_5H_5)(NO)(CO)_5^+$   | 2,9                          | 1,5      | -                  | 1,7      |
| $X_2EMFe(C_5H_5)(NO)(CO)_3^+$ | 26,0                         | 37,3     | 4,5                | 7,0      |
| $X_2EMFe(C_5H_5)(NO)(CO)_2^+$ | 29,9                         | 45,7     | 40,3               | 50,8     |
| $X_2EMFe(C_5H_5)(NO)(CO)^+$   | -                            | -        | 13,0               | -        |
| $X_2EMFe(C_5H_5)(CO)_2^+$     | 16,9                         | 11,9     | -                  | 5,9      |
| $X_2EMFe(C_5H_5)(NO)^+$       | 7,7                          | -        | 4,5                | 1,2      |
| $X_2EMFe(C_5H_5)(CO)^+$       | -                            | 3,4      | -                  | < 1      |
| $X_2EMFe(C_5H_5)^+$           | 11,7                         | 32,2     | 7,5                | 6,8      |
| $XEMFe(C_5H_5)^+$             | 1,8                          | 25,4     | -                  | 3,0      |
| $EMFe(C_5H_5)^+$              | 100,0                        | 100,0    | 40,4 <sup>b)</sup> | 100,0    |

a) bezogen auf  $^{35}Cl, ^{79}Br$   
 $^{74}Ge, ^{120}Sn$   
 $^{56}Fe, ^{102}Ru$

b) die relativen Intensitäten sind bezogen auf  $Fe(C_5H_5)^+ = 100\%$

Tab. 4: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren  
von  $X_2E[M(CO)_2(\eta^5-C_5H_5)][Co(CO)_4]$  ( $X = Cl, Br$ ;  
 $E = Ge, Sn$ ;  $M = Fe, Ru$ )

| Fragmente                 | Relative Intensitäten a) für |          |          |          |
|---------------------------|------------------------------|----------|----------|----------|
|                           | $X = Cl$                     | $X = Cl$ | $X = Br$ | $X = Cl$ |
|                           | $E = Ge$                     | $E = Ge$ | $E = Sn$ | $E = Sn$ |
|                           | $M = Fe$                     | $M = Ru$ | $M = Fe$ | $M = Ru$ |
| $X_2EMCo(C_5H_5)(CO)_5^+$ | 19,7                         | 20,6     | 2,5      | 12,1     |
| $XEMCo(C_5H_5)(CO)_6^+$   | 3,9                          | 1,4      | -        | 3,0      |
| $X_2EMCo(C_5H_5)(CO)_4^+$ | 44,7                         | 47,1     | 8,0      | 27,3     |
| $X_2EMCo(C_5H_5)(CO)_3^+$ | 63,2                         | 64,1     | 11,1     | 33,3     |
| $X_2EMCo(C_5H_5)(CO)_2^+$ | 16,4                         | 14,7     | 4,1      | 27,2     |
| $X_2EMCo(C_5H_5)(CO)^+$   | 3,9                          | 4,4      | 1,2      | 1,5      |
| $XEMCo(C_5H_5)(CO)_2^+$   | -                            | 1,5      | < 1      | 2,9      |
| $X_2EMCo(C_5H_5)^+$       | 21,1                         | 20,6     | 11,9     | 15,2     |
| $XEMCo(C_5H_5)(CO)^+$     | -                            | 2,9      | < 1      | -        |
| $XEMCo(C_5H_5)^+$         | 1,3                          | 5,9      | 2,4      | 24,2     |
| $EM(C_5H_5)(CO)_2^+$      | 100,0                        | 100,0    | 2,5      | 100,0    |
| $M(C_5H_5)^+$             | 55,2                         | 80,8     | 100,0    | 100,0    |
| $Co^+$                    | 23,7                         | 72,1     | 10,2     | 54,5     |
| $M^+$                     | 36,5                         | -        | 60,2     | 2,9      |

a) bezogen auf  $^{35}Cl, ^{79}Br$   
 $^{74}Ge, ^{120}Sn$   
 $^{56}Fe, ^{102}Ru$

Tab. 5: Charakteristische Fragmente in den Massenspektren  
von  $X_2E[Mn(CO)_5][Fe(NO)(CO)_3]$  ( $X = Cl, Br, E = Sn, Ge$ )

| Fragmente              | Relative Intensitäten <sup>a)</sup> für |          |          |
|------------------------|-----------------------------------------|----------|----------|
|                        | $X = Cl$                                | $X = Cl$ | $X = Br$ |
|                        | $E = Ge$                                | $E = Sn$ | $E = Sn$ |
| $X_2EMnFe(NO)(CO)_7^+$ | 6,5                                     | 3,7      | 5,1      |
| $XEMnFe(NO)(CO)_8^+$   | 5,2                                     | 1,3      | -        |
| $X_2EMnFe(NO)(CO)_6^+$ | 29,0                                    | 3,5      | 8,2      |
| $X_2EMnFe(NO)(CO)_5^+$ | 29,5                                    | 8,5      | 22,0     |
| $X_2EMnFe(NO)(CO)_4^+$ | -                                       | 8,2      | 12,1     |
| $X_2EMnFe(NO)(CO)_3^+$ | -                                       | < 1      | 1,2      |
| $X_2EMnFe(NO)(CO)_2^+$ | 8,1                                     | < 1      | 2,1      |
| $X_2EMnFe(NO)(CO)^+$   | 19,4                                    | 2,2      | 5,0      |
| $X_2EMnFe(NO)^+$       | 32,0                                    | 11,8     | 20,1     |
| $X_2EMnFe^+$           | 32,4                                    | 9,4      | 15,1     |
| $XEMnFe^+$             | 18,9                                    | 3,5      | -        |
| $EMnFe^+$              | 7,0                                     | < 1      | 2,8      |
| $Fe^+$                 | 75,8                                    | 28,7     | 100,0    |
| $Mn^+$                 | 100,0                                   | 100,0    | 100,0    |

a) bezogen auf  $^{35}Cl, ^{79}Br$   
 $^{74}Ge, ^{120}Sn$   
 $^{56}Fe$

Tab. 6: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$

| Fragmente                                              | m/e | Rel. Intensität a) |
|--------------------------------------------------------|-----|--------------------|
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_5^+$ | 502 | 4,0                |
| $\text{ClSnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_6^+$          | 495 | 2,7                |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_4^+$ | 474 | 3,3                |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_3^+$ | 446 | 48,0               |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_2^+$ | 418 | 46,7 b)            |
| $\text{ClSnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_3^+$          | 411 | 2,6                |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})^+$   | 390 | 6,0 b)             |
| $\text{ClSnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_2^+$          | 383 | 2,0                |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})_2^+$              | 362 | 8,2 b)             |
| $\text{ClSnFe}_2(\text{NO})(\text{CO})_2^+$            | 353 | 3,3                |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})^+$                | 332 | 40,0               |
| $\text{ClSnFe}_2(\text{NO})(\text{CO})^+$              | 325 | 1,3                |
| $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2^+$                           | 302 | 14,6               |
| $\text{ClSnFe}_2^+$                                    | 267 | 4,0                |
| $\text{ClSnFe}^+$                                      | 211 | 5,3                |
| $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3^+$                  | 170 | 28,0               |
| $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2^+$                  | 142 | 100,0              |
| $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})^+$                    | 114 | 21,3               |
| $\text{Fe}^+$                                          | 56  | 100,0              |

a) bezogen auf  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{56}\text{Sn}$

b) intensitätsschwache Fragmente  $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})(\text{CO})_x^+$  ( $x = 3 - 1$ )  
sind stark überlagert durch  $\text{Cl}_2\text{SnFe}_2(\text{NO})_2(\text{CO})_x^+$  ( $x = 2 - 0$ )

Tab. 7: Massenspektrum von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$

| Fragment<br>(L = $\text{PEt}_2\text{Ph}$ )                   | m/e | Rel. Intensität<br>a) | Fragment                                | m/e | Rel. Intensität<br>a) |
|--------------------------------------------------------------|-----|-----------------------|-----------------------------------------|-----|-----------------------|
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{NO})(\text{CO})_6\text{L}^+$ | 665 | 3,7                   | $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{L}^+$      | 282 | 161,5                 |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{NO})(\text{CO})_7\text{L}^+$ | 658 | 1,6                   | $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}^+$      | 277 | 46,5                  |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{NO})(\text{CO})_5\text{L}^+$ | 637 | 2,6                   | $\text{Mn}(\text{L})\text{Cl}^+$        | 256 | 250,0                 |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{NO})(\text{CO})_4\text{L}^+$ | 609 | 17,9                  | $\text{Fe}(\text{NO})\text{L}^+$        | 252 | 205,1                 |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{L}^+$ | 581 | 10,2                  | $\text{FeL}^+$                          | 222 | 74,3                  |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}^+$   | 525 | < 1                   | $\text{MnL}^+$                          | 221 | 171,8                 |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{CO})_2\text{L}^+$            | 523 | 6,4                   | $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2^+$ | 172 | 99,8                  |
| $\text{Cl}_2\text{SnMnFe}(\text{NO})\text{L}^+$              | 497 | 6,6                   | $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3^+$   | 170 | 102,5                 |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{L}^+$                         | 453 | 20,5                  | $\text{L}^+$                            | 166 | 365,4                 |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_3\text{L}^+$                         | 425 | 43,6                  | $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})^+$   | 144 | 128,0                 |
| $\text{MnFe}(\text{NO})(\text{CO})_4\text{L}^+$              | 419 | 74,3                  | $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_2^+$   | 142 | 205,0                 |
| $\text{SnMn}(\text{CO})_2\text{L}^+$                         | 397 | 25,6                  | $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})^+$     | 114 | 28,2                  |
| $\text{MnFe}(\text{NO})(\text{CO})_3\text{L}^+$              | 391 | 15,4                  | $\text{FeCl}^+$                         | 91  | 53,8                  |
| $\text{MnFe}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}^+$              | 363 | 100,1                 | $\text{FeNO}^+$                         | 86  | 61,5                  |
| $\text{SnMnL}^+$                                             | 341 | 23,0                  | $\text{FeCO}^+$                         | 84  | 100,0                 |
| $\text{MnFe}(\text{NO})(\text{CO})\text{L}^+$                | 335 | 12,8                  | $\text{MnCO}^+$                         | 83  | 30,7                  |
| $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}^+$                           | 333 | 79,5                  | $\text{Fe}^+$                           | 56  | 146,6                 |
| $\text{MnFe}(\text{NO})\text{L}^+$                           | 307 | 17,9                  | $\text{Mn}^+$                           | 55  | 100,0 <sup>b)</sup>   |
| $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}^+$                           | 305 | 56,4                  |                                         |     |                       |

a) bezogen auf  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{120}\text{Sn}$

b) Intensität von  $\text{Mn}^+$  wurde wie in Tab. 5 gleich 100% gesetzt

Tab. 8: Charakteristische Fragmente im Massenspektrum  
von  $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$

| Fragmente                                 | m/e | Rel. Intensität<br>a) |                                           | m/e | Rel. Intensität<br>a) |
|-------------------------------------------|-----|-----------------------|-------------------------------------------|-----|-----------------------|
| $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_8^+$ | 616 | 5,1                   | $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_2^+$ | 448 | 8,2                   |
| $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_7^+$ | 588 | 19,9                  | $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})^+$   | 420 | 19,8                  |
| $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_6^+$ | 560 | 8,4                   | $\text{Br}_2\text{SnMnCo}^+$              | 392 | 21,1                  |
| $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_5^+$ | 532 | < 1                   | $\text{BrSnMnCo}^+$                       | 313 | 3,4                   |
| $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_4^+$ | 504 | 3,4                   | $\text{Co}^+$                             | 59  | 40,5                  |
| $\text{Br}_2\text{SnMnCo}(\text{CO})_3^+$ | 476 | 5,1                   | $\text{Mn}^+$                             | 55  | 100,0                 |

a) bezogen auf  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{120}\text{Sn}$

vorhandenen CO-Liganden enthalten sind, so daß auf diese Weise die Gesamtzahl der jeweiligen CO-Gruppen ermittelt werden kann, was schwingungsspektroskopisch nicht möglich ist. Bei den entsprechenden Dibromo-Verbindungen kann dieser Abbau-  
prozess im übrigen nicht beobachtet werden (Tab. 3 - 5, 8).

Das Fragmentierungsverhalten der vermessenen Verbindungen beschränkt sich allerdings nicht nur auf die beschriebenen Abbauprozesse. Vielmehr treten zahlreiche Ionen auf, die einem Fragmentierungsschema nur schwer zuzuordnen sind, zumal entsprechende metastabile Übergänge völlig fehlen. Um dies an einem Fall zu verdeutlichen, ist speziell das Massenspektrum der phosphinsubstituierten Verbindung  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PET}_2\text{Ph}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  tabellarisch vollständig wiedergegeben (Tab. 7).

## 2. Schwingungsspektren der Bis(carbonylmetallato)- germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen

Die neuen Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-Komplexe des Germaniums und Zinns mit den Carbonylmetallat-Resten  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  und  $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$  (Tab. 2) sind in ihren Schwingungsspektren durch eine Vielzahl von  $\nu(\text{CO})$ -Banden im kurzwelligen IR-Bereich charakterisiert (Tab. 9). In Lösung sind in der Regel weniger Absorptionen zu beobachten als im Festkörperspektrum (Tab. 9). Bei diesen Verbindungen, in denen fast ausnahmslos zwei verschiedene Carbonylmetallat-Reste an das Germanium bzw. Zinn gebunden sind, ist die Aussagekraft der Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich vor allem deshalb erschwert, weil sämtliche Absorptionen nur innerhalb eines kleinen Wellenzahlenbereichs von ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  liegen, wodurch es oft zu Überlagerungen von Banden kommt. So zeigt das Lösungsspektrum von  $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nur vier  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, in n-Hexan jedoch sieben Banden. Daraus erklärt sich auch, weshalb in vielen Fällen weniger als die theoretisch erwarteten  $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet werden (Tab. 10). Da die neuen Carbonylmetallato-Komplexe des Germaniums und Zinns  $\text{C}_s$ -Symmetrie besitzen, sollten in den Lösungsspektren stets so viele Absorptionen auftreten, wie sich CO-Liganden in den beiden Carbonylmetallat-Resten befinden. Dies ist nur bei den Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ -

Tab. 9: Charakteristische Banden in den Schwingungsspektren der Bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- bzw. -zinn(IV)-Verbindungen ( $\text{cm}^{-1}$ ), ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Verbindung                                                                                                                                                                                                               | IR                                                        |                                                                                                               | Raman/<br>fest                                            | Zuord-<br>nung                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                          | Lösung                                                    | fest/KBr                                                                                                      |                                                           |                                                                                                |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$            | 2100m, 2040Sch, 2028st, a)<br>2018m-st, 2000m-st, 1988Sch | 2100m, 2047m, 2040m,<br>2033m, 2010st, 1992sst<br>337st, 328st b)<br>257m<br>190m-st<br>178m                  | v(CO)<br><br>329s<br>260m<br>196sst<br>175s               | v(CO)<br><br>v(GeCl)<br>Cp-tilt<br>v(GeFe)<br>v(GeCo)                                          |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | 2080st, 2036st, 2028Sch a)<br>1997sst<br>1802s, 1777m     | 2080st, 2036st, 2024Sch,<br>1986sst, 1978Sch<br>1795s, 1770m<br>333sst, 317Sch b)<br>259sst<br>194sst<br>176m | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>330ss<br>259m<br>196sst<br>173s | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(GeCl)<br>Cp-tilt<br>v(GeFe <sup>1</sup> )<br>v(GeFe <sup>2</sup> ) |

Fe<sup>1</sup> = Fe(CO)<sub>2</sub>Cp  
Fe<sup>2</sup> = Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>

Tab. 9 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                                          |                                                                      |                                                                                                                      |                                    |                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru}(\text{CO})_2 \text{ Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ge} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$            | 2095m, 2039st, 2016Sch, a)<br>2004sst, 1990Sch                       | 2090m, 2043Sch, 2037m-st,<br>2008Sch, 1990sst, 1960Sch<br>340Sch, 330sst b)<br>260st<br>192st<br>152m                | 321s<br>260st<br>192sst<br>148m    | v(CO)<br><br>v(GeCl)<br>Cp-tilt<br>v(GeCo)<br>v(GeRu)              |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru}(\text{CO})_2 \text{ Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ge} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | 2082st, 2046st, 2040Sch, a)<br>2000sst, 1981Sch<br>1804s, 1777m      | 2077m, 2045st, 2038Sch,<br>1997Sch, 1981st, 1975Sch<br>1795s, 1766m<br>330st, 320st b)<br>260sst<br>192st<br>152m-st | 330ss<br>259m<br>196sst<br>149m-st | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(GeCl)<br>Cp-tilt<br>v(GeFe)<br>v(GeRu) |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Ge} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$            | 2112m, 2072st, 2030sst, c)<br>2018st, 1997m, 1985m<br>1812, 1777m-st | 2120m, 2080st, 2040Sch,<br>2028sst, 2010Sch, 1975m<br>1810Sch, 1795m, 1763m<br>348sst b)<br>243st<br>190m            | 348s<br>242s<br>195sst             | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(GeCl)<br>v(GeMn)<br>v(GeFe)            |

Tab. 9 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                      |                                                                                                     |                                  |                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$                                                                                                                                                  | 2092st, 2040Sch, 2024sst, a)<br>2010st, 1896Sch      | 2090st, 2046m, 2024Sch,<br>2006sst, 1972st<br>233m-st b)<br>214sst<br>206st<br>179m                 | 230st<br>212st<br>180sst         | $\nu(\text{CO})$<br>$\nu(\text{SnBr})$<br>$\nu(\text{SnFe})$<br>Cp-tilt<br>$\nu(\text{SnBr})$<br>$\nu(\text{SnCo})$                         |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ <p> <math>\text{Fe}^1 = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}</math><br/> <math>\text{Fe}^2 = \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3</math> </p> | 2073st, 2026st, 2018m, a)<br>1992sst<br>1792s, 1770m | 2068st, 2030Sch, 2012st,<br>1995st, 1970st<br>1790s, 1770m<br>233m-st b)<br>214sst<br>206st<br>180m | 230m<br>212m<br>180sst           | $\nu(\text{CO})$<br>$\nu(\text{NO})$<br>$\nu(\text{SnBr})$<br>$\nu(\text{SnFe}^1)$<br>Cp-tilt<br>$\nu(\text{SnBr})$<br>$\nu(\text{SnFe}^2)$ |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$                                                                                                                                                  | 2100st, 2043st, 2039st, a)<br>2015sst, 1992Sch       | 2095st, 2032st, 2000sst<br>1980st<br>314Sch, 302sst b)<br>220m-st<br>175m-st<br>163m                | 315s-m<br>221m<br>177sst<br>160s | $\nu(\text{CO})$<br>$\nu(\text{SnCl})$<br>Cp-tilt<br>$\nu(\text{SnCo})$<br>$\nu(\text{SnRu})$                                               |

Tab. 9 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                              |                                                                                                                      |                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru}(\text{CO})_2 \text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | 2079st, 2040st, 2026m a)<br>2000sst, 1982Sch<br>1797s, 1773m                                                 | 2079m, 2038st, 2020Sch,<br>1994Sch, 1979sst, 1970Sch<br>1785s, 1762m<br>322m, 300sst b)<br>220m-st<br>178m<br>161s-m | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(SnCl)<br>Cp-tilt<br>v(SnFe)<br>v(SnRu) |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$                      | 2120s-m, 2094st, 2060s, c)<br>2046m-st, 2036sst, 2018m-st,<br>2000m<br>2099s, 2070st, 2025sst, a)<br>1995Sch | 2116s-m, 2085st, 2060s<br>2030st, 2002sst, 1990st<br><br><br>233m-st, 221m-st b)<br>200sst<br>165m                   | v(CO)<br><br>v(CO)<br><br>v(SnBr)<br>v(SnMn)<br>v(SnCo)            |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$           | 2120m, 2081st, 2065s c)<br>2040sst, 2030st, 2020Sch,<br>2000m, 1988s-m<br>1815m, 1780m                       | 2130m, 2090st, 2050Sch,<br>2028sst, 1995st, 1985Sch<br><br><br>1810s-m, 1775m<br>329Sch, 315sst b)<br>207st<br>175m  | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(SnCl)<br>v(SnMn)<br>v(SnFe)            |

Tab. 9 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                                          |                                                                 |                                                                                                                        |                         |                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$            | 2108m, 2068st, 2022sst, c)<br>1990m, 1980s-m<br>1805m, 1773m    | 2115m, 2075st, 2027Sch,<br>2008sst, 1987st, 1978st<br>1788Sch, 1768m<br>232st, 221sst b)<br>202st<br>168m              | 232s<br>206s<br>171sst  | $\begin{array}{c} \text{v}(\text{CO}) \\ \text{v}(\text{NO}) \\ \text{v}(\text{SnBr}) \\ \text{v}(\text{SnMn}) \\ \text{v}(\text{SnFe}) \end{array}$ |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn}(\text{CO})_4^L \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$          | 2080s, 2060sst, 2023m, a)<br>1990sst, 1980st<br>1794Sch, 1770m  | 2080m-st, 2060m-st, 2030m,<br>2019m, 1995Sch, 1975st,<br>1960st<br>1795m, 1765m<br>308sst, breit b)<br>192st<br>174Sch | Zersetzung              | $\begin{array}{c} \text{v}(\text{CO}) \\ \text{v}(\text{NO}) \\ \text{v}(\text{SnCl}) \\ \text{v}(\text{SnMn}) \\ \text{v}(\text{SnFe}) \end{array}$ |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | 2090s, 2075sst, 2043m, c)<br>2020st, 2010Sch<br>1815st, 1795s-m | 2098m, 2080st, 2044Sch,<br>2038m-st, 2016st, 1995sst<br>1821Sch, 1800st, 1784sst<br>333st, 323sst b)<br>212st,<br>174m | 322s<br>214s,<br>175sst | $\begin{array}{c} \text{v}(\text{CO}) \\ \text{v}(\text{NO}) \\ \text{v}(\text{SnCl}) \\ \text{v}(\text{SnFe}) \end{array}$                          |

Tab. 9 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                                |                                                                                              |                                                                                                                       |                  |                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 2075s-m, 2060sst, 2021m, c)<br>1997st, 1994Sch, 1982s-m<br>1801s-m, 1792s, 1784s-m,<br>1774s | 2078st, 2060sst, 2052Sch,<br>2012m, 2006s, 1990st, 1960st<br>1797m, 1785m-st, 1756sst<br><br>192s-m, b)<br>180m       | 197ss,<br>172sst | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(GeFe) |
| $\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 2073m, 2058sst, 2018m, c)<br>1992st, 1982m<br><br>1797s, 1785Sch, 1777m,<br>1762s-m          | 2079st, 2059sst, 2050Sch<br>2012m, 2005s, 1985st,<br>1960sst<br><br>1794s, 1780st, 1752sst<br><br>206sst, b)<br>171st | 208s,<br>168st   | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(SnFe) |
|                                                                                                                                                                                                | 2074m, 2060sst, 2021m, 49)<br>2017m, 1995Sch, 1993st,<br>1989Sch                             |                                                                                                                       |                  | v(CO)                             |
|                                                                                                                                                                                                | 1798s, 1787Sch, 1778m,<br>1762Sch                                                            |                                                                                                                       |                  | v(NO)                             |

a) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b) in Polyethylen, c) in n-Hexan

$[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  der Fall. Bei den übrigen Komplexen liegen meist ein bis zwei Banden weniger vor, jedoch mindestens soviele, wie man nach der "Methode der lokalen Symmetrie" <sup>50)</sup> erwartet (Tab. 10). Allerdings lassen sich daraus über die Molekülsymmetrie und -geometrie dieser Verbindungen keine Aussagen machen, da nicht zu entscheiden ist, ob infolge höherer Symmetrie oder Überlagerungen von Banden bzw. mangelhafter Auflösung weniger Absorptionen auftreten.

Tab. 10: Anzahl der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den Bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Verbindung                                                                                 | Lokalsymmetrie d. Metallat-Reste                                   | Anzahl. d. CO-Banden | Gesamt-symmetrie | Anzahl d. CO-Banden | Beob. CO-Banden |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------|---------------------|-----------------|
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$                                        | 2+3                  | $\text{C}_s$     | 6                   | 6               |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 2+2,2+3              | $\text{C}_s$     | 5                   | 4               |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$                                        | 2+3                  | $\text{C}_s$     | 6                   | 5               |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 2+2,2+3              | $\text{C}_s$     | 5                   | 5               |
| $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | $\text{C}_{4v}, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                   | 3+2,3+3              | $\text{C}_s$     | 8                   | 6               |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$                                        | 2+3                  | $\text{C}_s$     | 6                   | 5               |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 2+2,2+3              | $\text{C}_s$     | 5                   | 4               |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]$            | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$                                        | 2+3                  | $\text{C}_s$     | 6                   | 5               |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 2+2,2+3              | $\text{C}_s$     | 5                   | 5               |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$                     | $\text{C}_{4v}, \text{C}_{3v}$                                     | 3+3                  | $\text{C}_s$     | 9                   | 7               |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | $\text{C}_{4v}, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                   | 3+2,3+3              | $\text{C}_s$     | 8                   | 8               |
| $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | $\text{C}_{4v}, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                   | 3+2,3+3              | $\text{C}_s$     | 8                   | 5               |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Co}(\text{CO})_4]$             | $\text{C}_{4v}$ bzw. $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$ | 2+2,2+3,4+2,4+3      | $\text{C}_s$     | 7                   | 5               |
| $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$                                | $\text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$ | 2+2,2+3,3+3          | $\text{C}_s$     | 6                   | 5               |
| $\text{Ph}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$                                | $\text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$ | 2+2,2+3,3+3          | $\text{C}_s$     | 6                   | 6               |
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$                                | $\text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$ | 2+2,2+3,3+3          | $\text{C}_s$     | 6                   | 5               |

Da alle Komplexe entweder die  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ - oder die isoelektronische  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe gemeinsam haben, können in den Lösungsspektren die einzelnen  $\nu(\text{CO})$ -Banden zugeordnet werden, wobei der  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Rest im allgemeinen drei Banden bei 2082 - 2068, 2046 - 2022 und 1988 - 1980  $\text{cm}^{-1}$  aufweist, während bei der  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe stets vier Absorptionen bei 2100 - 2092, 2046 - 2040, 2018 - 2010 und 2000 - 1986  $\text{cm}^{-1}$  vorliegen.

Bei den Komplexen mit  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Resten beobachtet man im kurzwelligen IR-Bereich neben den  $\nu(\text{CO})$ - auch die  $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingungen. Allerdings treten stets doppelt soviele Absorptionen auf wie erwartet, was auch von anderen Autoren bei Verbindungen mit  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Gruppierungen gefunden wurde. Hierbei lassen sich verschiedene Isomere mit axial bzw. äquatorial stehenden NO-Gruppen oder Rotamere diskutieren<sup>49,51,52</sup>). Daher wurden beim  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  temperaturabhängige IR-Lösungsspektren aufgenommen, die jedoch zwischen -80 und +85°C keinerlei Veränderung der  $\nu(\text{NO})$ -Banden zeigen (Abb. 1). Somit können solche Isomere bei den Carbonylmetallato-Komplexen des Germaniums und Zinns mit  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Resten ausgeschlossen werden, zumal aus elektrophilen Gründen die NO-Gruppe in jedem Fall eine äquatoriale Position im trigonal-bipyramidalen  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Rest besetzen sollte und Rotamere temperaturabhängige Intensitäten der  $\nu(\text{NO})$ -Banden aufweisen sollten. Da die betreffenden Verbindungen jedoch stets zwei bis drei schwache Absorptionen bei 920 -

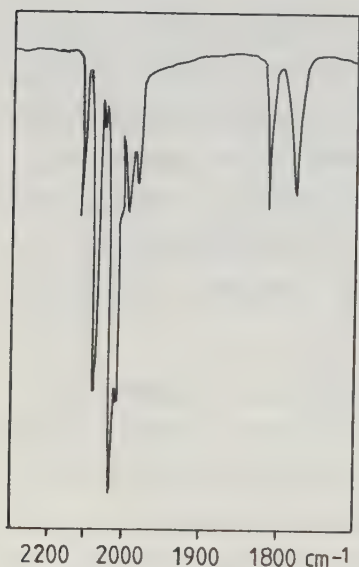


Abb. 1: IR-Lösungsspektrum von  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$   
in n-Heptan bei Tempera-  
turen von  $-80$  bis  $+85^\circ\text{C}$

$890\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $870 - 850\text{ cm}^{-1}$  zeigen, scheint eine Fermi-resonanz <sup>53,54)</sup> zwischen diesen Schwingungen vorzuliegen, die dann dazu führt, daß bei  $1795 - 1780\text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche Absorption auftritt.

Während die kurzwelligen IR-Spektren die einwandfreie Identifizierung von jeweils zwei Carbonylmetallat-Resten in den Komplexen erlauben, sind die FIR- und langwelligen Raman-spektren für die Charakterisierung der Gesamtmoleküle von Bedeutung. So beobachtet man in den FIR/PE-Spektren der Dichloro-germanium(IV)- und Dichloro-zinn(IV)-Verbindungen bzw. der Dibromo-zinn(IV)-Komplexe im Bereich von  $348 - 300\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $233 - 206\text{ cm}^{-1}$  meist zwei breite intensive Absorptionen ( $\nu_{\text{as}}$

und  $\nu_g$ ) für die  $\nu(\text{GeCl})$ -,  $\nu(\text{SnCl})$ - und  $\nu(\text{SnBr})$ -Valenzschwingungen. In den Ramanspektren findet man, wie in ähnlichen Verbindungen <sup>24,32</sup>), jeweils nur die wenig intensive symmetrische  $\nu(\text{EX})$ -Valenzschwingung ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Die beiden Diphenyl-Derivate  $\text{Ph}_2\text{E}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) zeigen zwischen  $310 - 220 \text{ cm}^{-1}$  drei typische Banden  $\delta(\text{EPh})$  und  $\gamma_2(\text{EPh})$ , die im FIR-Spektrum sehr stark, im Ramanspektrum dagegen nur mit schwacher Intensität registriert werden.

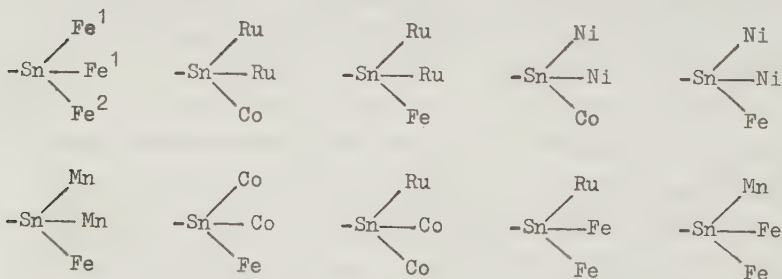
Für eine Strukturaussage sind vor allem die beiden Germanium-Übergangsmetall- bzw. Zinn-Übergangsmetall-Valenzschwingungen im Bereich von ca.  $240 - 150 \text{ cm}^{-1}$  von großer Bedeutung. Ihre Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit publizierten langwelligen IR- und Raman-Daten von Carbonylmetallato-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen (Tab. 9) <sup>32,45,55-61</sup>).

Sämtliche Komplexe lassen sich somit eindeutig als pseudo-tetraedrische Dihalogeno- bzw. Diphenylgermanium(IV)- und -zinn(IV)-Derivate mit zwei Carbonylmetallat-Resten am Germanium und Zinn charakterisieren, wobei diese Carbonylmetallat-Gruppen direkt über eine Metall-Metall-Bindung an das Hauptgruppenmetall geknüpft sind.

### III. Darstellung und Eigenschaften neuer Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen

Während in der Literatur zahlreiche Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit drei gleichen Carbonylmetallat-Gruppen <sup>10,27,62-65</sup>) beschrieben sind, konnten bisher entsprechende Komplexe mit verschiedenen Carbonylmetallat-Resten nur in wenigen Fällen zugänglich gemacht werden <sup>17,23,66,67</sup>). Erst vor kurzem gelang Behrens und Görting <sup>24,33</sup>) durch gezielte Synthese die Darstellung zahlreicher Komplexe dieses Typs (Tab. 1).

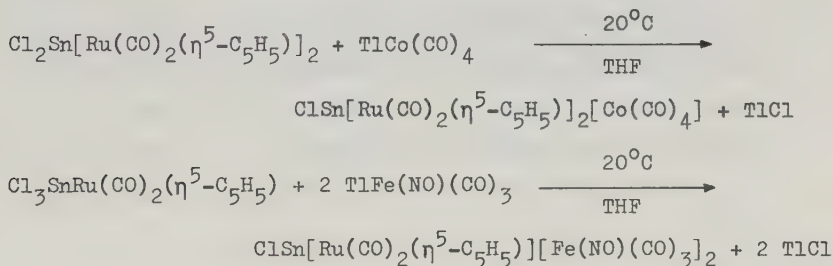
In eigenen Versuchen konnten nun weitere neue Monochloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit vorwiegend neuartigen Zinn-Übergangsmetall-Grundgerüsten erhalten werden:



(Fe<sup>1</sup>, Fe<sup>2</sup> aus verschiedenen Carbonylmetallat-Resten)

Die Synthese dieser "offenen Clusterverbindungen" (Tab. 11) erfolgt durch gezielte Umsetzungen der Dichloro-bis(carbonyl-

metallato)-zinn(IV)-Komplexe  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  <sup>1)</sup>,  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  <sup>4)</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  <sup>7)</sup>,  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  <sup>5)</sup> und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  <sup>7)</sup> bzw. der Trichloro-  
(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen  
 $\text{Cl}_3\text{SnRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  <sup>4)</sup>,  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  <sup>46,47)</sup> und  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{L}$   
(L =  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ) <sup>48)</sup> mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  oder  $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  im Molver-  
hältnis 1 : 1 bzw. 1 : 2, z. B. :



Die analoge Darstellung von Monochloro-germanium(IV)-Komplexen mit verschiedenen Carbonylmetallat-Resten im Sinne der oben beschriebenen Synthesewege war hingegen nicht möglich.

Die neuen, kristallinen, lichtempfindlichen Chloro-tris-(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen sind in Lösung und im Festzustand weniger stabil als die in Tab. 2 aufgeführten Dichloro-zinn(IV)-Komplexe. Die Verbindungen, die in polaren Lösungsmittel sehr gut, in unpolaren Solvenzien dagegen nur mäßig löslich sind, werden an Hand ihrer Analysen, relativen Molekülmassen, Schwingungsspektren und, soweit möglich, massenspektroskopisch charakterisiert.

Tab. 11: Neue Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-  
Verbindungen ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Verbindung                                                                          | Farbe     | Zersetzungs-<br>punkt [ $^{\circ}\text{C}$ ] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------|
| $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | dunkelrot | 121                                          |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$            | rot       | 123                                          |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | dunkelrot | 122                                          |
| $\text{ClSn}[\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$              | schwarz   | 85                                           |
| $\text{ClSn}[\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$   | schwarz   | 77                                           |
| $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | rot       | 128                                          |
| $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | dunkelrot | 57                                           |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$            | rot       | 126                                          |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$ | dunkelrot | 125                                          |
| $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$          | rotbraun  | 90                                           |
| $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  | rot       | 95                                           |

1. Massenspektren der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-  
Verbindungen

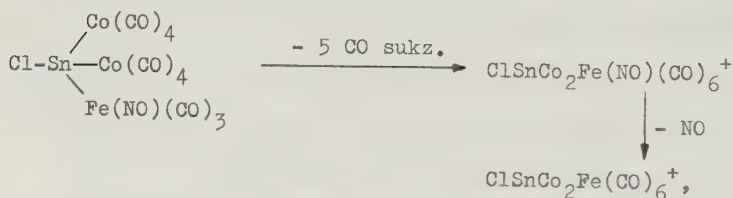
Mit Ausnahme von  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$ , das nicht ohne völlige Zersetzung verdampfbar ist, können von den vorliegenden Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen (Tab. 11) Massenspektren erhalten werden, wobei allerdings die Spektren von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ - $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und  $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  nur sehr eingeschränkte Aussagekraft besitzen. Dementsprechend werden diese Komplexe zunächst nicht diskutiert.

Während lediglich im Falle von  $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  ein intensitätsschwaches Molekülion registriert wird, tritt bei den übrigen Verbindungen als massenhöchstes Ion das gegenüber diesem jeweils um ein CO ärmere Fragment auf (Tab. 12). Die sich anschließende sukzessive Abspaltung der CO-Liganden, trägt insofern wesentlich zur massenspektroskopischen Identifizierung der Komplexe bei, weil hierbei teilweise nicht überlagerte Fragmente entstehen (Tab. 12), deren Isotopenmuster über die jeweilige Elementkombination Aufschluß gibt.

In allen Fällen wird die CO-Eliminierung von der primären Abspaltung einer intakten Carbonylmetallat-Gruppe begleitet (Tab. 12), was - unter dem Gesichtspunkt, daß die hierdurch

gebildeten Fragmente in der Folge der sukzessiven Decarbonylierung unterliegen - wichtige Informationen über die Gesamtzahl der im jeweiligen Komplex vorhandenen CO-Liganden liefert.

In Tab. 12 ist jeweils gesondert darauf hingewiesen, daß den Fragmenten, die aus der primären  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Abspaltung resultieren, massengleiche Ionen an die Seite gestellt werden können, in denen Fe durch zwei CO ersetzt ist. So ist z. B.  $\text{ClSnCo}_2\text{Fe}(\text{CO})_6^+$  massengleich mit  $\text{ClSnCo}_2(\text{CO})_8^+$ . Dem Fragmention  $\text{ClSnCo}_2\text{Fe}(\text{CO})_6^+$  kommt allerdings nur geringe Wahrscheinlichkeit zu, da die Abspaltung von NO gemäß,



aus Fragmenten mit mehreren CO-Liganden erfahrungsgemäß nicht zu erwarten ist.

Wenn auch die Existenz der vermessenen Verbindungen auf Grund der Massenspektren gesichert ist, muß festgestellt werden, daß eine absolut eindeutige Interpretation dadurch erschwert wird, daß sich zahlreiche Fragmente aus unterschiedlichen Abbauprozessen zu äußerst ausgedehnten Isotopenmustern überlagern, so daß eine Identifizierung sowie Intensitätsmessungen einzelner Ionen sehr oft unmöglich wird.

Tab. 12: Charakteristische Abbauprozesse in den Massenspektren von Chloro-bis(carbonyl-metallato)-zinn(IV)-Verbindungen

| Verbindung                                                                                                                                                                                                      | Abbau                                                                                                       | Fragmente                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \\   \quad \quad   \\ \text{Cl-Sn-Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \\   \quad \quad   \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$ | <p>- CO</p> <p>- Co(CO)<sub>4</sub>, - CO</p>                                                               | <p>ClSnRu<sub>2</sub>Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 7 - 0) a)</p> <p>ClSnRu<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 4 - 0) b)</p> <p>a) keine Fragmentüberlagerung für x = 7 - 3;<br/>x = 7 - 4 intensitätsschwach</p> <p>b) sämtliche Fragmente überlagert</p>                                                                                                                                               |
| $\begin{array}{c} \text{Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \\   \quad \quad   \\ \text{Cl-Sn-Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \\   \quad \quad   \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$     | <p>- CO</p> <p>- Co(CO)<sub>4</sub>, CO</p> <p>- Ni(CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), - CO</p> | <p>ClSnNi<sub>2</sub>Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 5 - 0) a)</p> <p>ClSnNi<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 2 - 0) b)</p> <p>ClSnNiCo(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 5 - 0) c)</p> <p>a) keine Fragmentüberlagerung für x = 5 - 1</p> <p>b) keine Fragmentüberlagerung für x = 0</p> <p>c) sämtliche Fragmente intensitätsschwach oder stark überlagert</p> |

Tab. 12 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                     |                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Ni}(\text{CO})_5 \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Ni}(\text{CO})(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5) \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | <p>- CO</p> <p>- Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>, - CO</p> <p>- Ni(CO)(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)</p> | <p>ClSnNi<sub>2</sub>Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(NO)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 4 - 0) a)</p> <p>ClSnNi<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 2 - 0) b)</p> <p>ClSnNiFe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(NO)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 4 - 0) a)</p> <p>a) sämtliche Fragmente werden ohne Überlagerung registriert</p> <p>b) keine Fragmentüberlagerung für x = 1, 0</p> |
| $\begin{array}{c} \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$                            | <p>- CO</p> <p>- Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>, - CO</p>                                                           | <p>ClSnMn<sub>2</sub>Fe(NO)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 13 - 0) a)</p> <p>ClSnMn<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 10 - 0) b, c)</p> <p>a) keine Fragmentüberlagerung für x = 13 - 9</p> <p>b) sämtliche Fragmente überlagert</p> <p>c) ClSnMn<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 10 - 2) massengleich mit ClSnMn<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 8 - 0)</p>                                                       |
| $\begin{array}{c} \text{Co}(\text{CO})_4 \\ \text{Cl}-\text{Sn}-\text{Co}(\text{CO})_4 \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$                            | <p>- CO</p> <p>- Fe(NO)(CO)<sub>3</sub></p>                                                                 | <p>ClSnCo<sub>2</sub>Fe(NO)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 10 - 0) a)</p> <p>ClSnCo<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 8 - 0) b, c)</p> <p>a) keine Fragmentüberlagerung für x = 10 - 6</p> <p>b) sämtliche Fragmente überlagert</p> <p>c) ClSnCo<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 8 - 2) massengleich mit ClSnCo<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 6 - 0)</p>                                                         |

Tab. 12 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                      |                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) \\   \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Co}(\text{CO})_4 \\   \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$ | <p>- CO</p> <p>- Co(CO)<sub>4</sub>, - CO</p>     | <p>ClSnRuCo<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 9 - 0) a)</p> <p>ClSnRuCo(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 6 - 0) b)</p> <p>a) keine Fragmentüberlagerung für x = 9 - 5;<br/>x = 9 - 7 Intensitätsschwach</p> <p>b) sämtliche Fragmente überlagert</p>                                                                                     |
| $\begin{array}{c} \text{Mn}(\text{CO})_5 \\   \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \\   \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$        | <p>- CO</p> <p>- Fe(NO)(CO)<sub>3</sub>, - CO</p> | <p>ClSnMnFe<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub>(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 10 - 0) a)</p> <p>ClSnMnFe(NO)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 8 - 0) b, c)</p> <p>a) keine Fragmentüberlagerung für x = 10 - 6</p> <p>b) sämtliche Fragmente überlagert</p> <p>c) ClSnMnFe(NO)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 8 - 2) massengleich<br/>mit ClSnMnFe<sub>2</sub>(NO)(CO)<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 6 - 0)</p> |

Bei der Interpretation der bisher nicht besprochenen Spektren von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und  $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  kommt noch erschwerend hinzu, daß die Abbau- prozesse unübersichtlich und teilweise nicht reproduzierbar, verlaufen, was u. a. auf Zersetzung der Komplexe bereits im Probenziegel zurückgeführt werden kann. So wird im Spektrum von  $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  lediglich das gegen- über dem Molekulation um drei CO-Liganden ärmere Fragment  $\text{ClSnFe}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{NO})(\text{CO})_4^+$  als massenhöchstes Ion registriert. Dessen weitere Decarbonylierung sowie die primäre Abspaltung der  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Gruppierung aus dem ionisierten Komplex können jedoch zur Identifizierung der Verbindung beitragen. Im Falle der beiden Rutheniumkomplexe  $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und  $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  wird neben der gleichzeitigen Eliminierung mehrerer CO-Liganden die Abspaltung von NO registriert, was zu Fragmenten führt, die sich lediglich um jeweils zwei m/e-Einheiten unterschei- den. So überlagern sich die massenhöchsten Ionen  $\text{ClSnRu}_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{NO})(\text{CO})_4^+$  und  $\text{ClSnRu}_2\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_5^+$  bzw.  $\text{ClSnRuFe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NO})_2(\text{CO})_4^+$  und  $\text{ClSnRuFe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CO})_5^+$  der- art, daß ihr typisches Isotopenmuster nicht zu analysieren ist, was im übrigen auch auf die entsprechenden CO-ärmeren Bruchstücke zutrifft.

## 2. Schwingungsspektren der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen

Die kurzwelligen IR-Spektren der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen sind durch eine Vielzahl von  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gekennzeichnet (Tab. 13). In Tab. 14 sind die theoretisch möglichen  $\nu(\text{CO})$ -Banden und die tatsächlich beobachteten gegenübergestellt, wobei auch hier wieder, wie bei den Bis(carbonylmetallato)-Komplexen, stets mindestens soviele  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gefunden werden, wie nach der "Methode der lokalen Symmetrie" für alle Carbonylmetallat-Reste erwartet werden.

Tab. 14: Anzahl der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Verbindung                                                                          | Lokalsymmetrie d. Metallat-Reste                                   | Anzahl d. CO-Banden                      | Gesamt-symmetrie | Anzahl d. CO-Banden | Beob. CO-Banden |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------|---------------------|-----------------|
| $\text{ClSn}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 2+2+2, 2+2+3                             | $\text{C}_s$     | 7                   | 6               |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$            | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$                                        | 2+2+3                                    | $\text{C}_s$     | 8                   | 7               |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 2+2+2, 2+2+3                             | $\text{C}_s$     | 7                   | 6               |
| $\text{ClSn}[\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$              | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$                                        | 1+1+3                                    | $\text{C}_s$     | 6                   | 5               |
| $\text{ClSn}[\text{Ni}(\text{CO})\text{Cp}]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$   | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 1+1+2, 1+1+3                             | $\text{C}_s$     | 5                   | 3               |
| $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | $\text{C}_{4v}, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                   | 3+3+2, 3+3+3                             | $\text{C}_s$     | 13                  | 11              |
| $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$          | $\text{C}_{3v}, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                   | 3+2+2, 3+2+3, 3+3+3                      | $\text{C}_s$     | 11                  | 5               |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$            | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$                                        | 2+2+3                                    | $\text{C}_s$     | 10                  | 8               |
| $\text{ClSn}[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$ | $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                      | 2+2+2, 2+2+3, 2+3+3                      | $\text{C}_s$     | 8                   | 6               |
| $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$          | $\text{C}_{4v}, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$                   | 3+2+2, 3+2+3, 3+3+3                      | $\text{C}_s$     | 11                  | 10              |
| $\text{ClSn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  | $\text{C}_{4v}$ bzw. $\text{C}_s, \text{C}_{3v}$ bzw. $\text{C}_s$ | 2+2+2, 2+2+3, 2+3+3, 4+2+2, 4+2+3, 4+3+3 | $\text{C}_s$     | 10                  | 6               |

Tab. 13: Charakteristische Banden in den Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen  
( $\text{cm}^{-1}$ ), (Cp =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ , L =  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Verbindung                                                                                                                                                                                                      | IR                                                                   |                                                                                                                | Raman/<br>fest                                                                                                  | Zuord-<br>nung                                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                 | Lösung                                                               | fest/KBr                                                                                                       |                                                                                                                 |                                                              |
| $\begin{array}{c} \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn} \quad \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | 2080s, 2060m, 2018m, a)<br>2000st, 1970Sch, 1960st<br>1775m, 1735Sch | 2055m, 2004m, 1995st,<br>1985Sch, 1956st, 1945st<br>1760s-m, 1705m<br>281m b)<br>233s<br>207m<br>189st<br>160m | v(CO)<br>v(NO)<br>v(SnCl)<br>Cp-tilt<br>v(SnFe <sup>1</sup> )<br>v(SnFe <sup>1</sup> )<br>v(SnFe <sup>2</sup> ) |                                                              |
| $\begin{array}{c} \text{Fe}^1 = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \text{Fe}^2 = \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$                                                                                 |                                                                      |                                                                                                                | Zerset-<br>zung                                                                                                 |                                                              |
| $\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn} \quad \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$            | 2078m, 2050s, 2026st, a)<br>2016sst, 1990st, 1970sst,<br>1958Sch     | 2073m-st, 2022Sch, 2000st,<br>1985st, 1962st, 1950sst<br>270sst b)<br>230m<br>205st<br>180st<br>153m           | v(CO)<br>267s<br>206m-st<br>180sst<br>155st                                                                     | v(CO)<br>v(SnCl)<br>Cp-tilt<br>v(SnRu)<br>v(SnCo)<br>v(SnRu) |

Tab. 13 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                                    |                                                                                     |                                                                                                                            |                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Ru}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | <p>2055m, 2022m-st, 2010st, a)<br/>1995Sch, 1970sst, 1955Sch<br/>1755m, 1732s-m</p> | <p>2052m, 2006st, 1990st,<br/>1963sst, 1940st<br/>1755m, 1720m<br/>278sst b)<br/>230m<br/>209st<br/>180sst<br/>158m-st</p> | <p>v(CO)<br/><br/>v(NO)<br/><br/>v(SnCl)<br/>Cp-tilt<br/>v(SnRu)<br/>v(SnFe)<br/>v(SnRu)</p> |
| $\begin{array}{c} \text{Ni}(\text{CO})\text{Cp} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Ni}(\text{CO})\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Co}(\text{CO})_4 \end{array}$                | <p>2084st, 2038Sch, 2022sst, a)<br/>1999st, 1987Sch</p>                             | <p>2079st, 2030st, 2010sst,<br/>1980sst<br/>278sst b)<br/>220s-m<br/>203sst<br/>181sst<br/>155st</p>                       | <p>v(CO)<br/><br/>v(SnCl)<br/>Cp-tilt<br/>v(SnNi)<br/>v(SnCo)<br/>v(SnNi)</p>                |

Zersetzung

Tab. 13 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                      |                                                                                                                            |                                                                                                                                  |                                           |                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Ni(CO)}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Ni(CO)}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | <p>2049st, 2010st, 1972m a)</p> <p>1760s-m</p>                                                                             | <p>2048st, 2024m-st, 1997sst,<br/>1958sst<br/>1745sst<br/>286sst b)<br/>218s<br/>203sst<br/>180sst<br/>159st</p>                 | <p>Zerset-<br/>zung</p>                   | <p>v(CO)<br/>v(NO)<br/>v(SnCl)<br/>Op-tilt<br/>v(SnNi)<br/>v(SnFe)<br/>v(SnNi)</p> |
| $\begin{array}{c} \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Mn(CO)}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | <p>2110s, 2085st, 2060st, c)<br/>2050s, 2045s, 2028sst,<br/>2020st, 2018ss, 2000st,<br/>1980ss, 1965s<br/>1775m, 1750s</p> | <p>2110m, 2082st, 2050m,<br/>2020Sch, 1995sst, 1985Sch,<br/>1950m<br/>1770m, 1735m<br/>297m b)<br/>179m<br/>167st<br/>160Sch</p> | <p>298s<br/>181m<br/>171sst<br/>160st</p> | <p>v(CO)<br/>v(NO)<br/>v(SnCl)<br/>v(SnMn)<br/>v(SnMn)<br/>v(SnFe)</p>             |

Tab. 13 (Fortsetzung)

|                                                                                                               |                                                                                     |                                                                                                                                   |                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Co(CO)}_4 \\   \\ \text{Cl-Sn-Co(CO)}_4 \\   \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$      | <p>2102ss, 2085m-st, 2072m, a)<br/>2042Sch, 2010st<br/>1793Sch, 1785s</p>           | <p>2102Sch, 2087st, 2080Sch,<br/>2050Sch, 2005st, 1998st,<br/>1975Sch<br/>1788m, 1770m<br/>308st b)<br/>180st, breit<br/>161m</p> | <p>v(CO)<br/><br/>v(NO)<br/>v(SnCl)<br/>[2v(SnCo)<br/>v(SnFe)]</p> |
| $\begin{array}{c} \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\   \\ \text{Cl-Sn-Co(CO)}_4 \\   \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$ | <p>2095m, 2075st, 2026st, a)<br/>2004sst, 1998Sch, 1995st,<br/>1976Sch, 1953Sch</p> | <p>2093Sch, 2076m, 2025Sch,<br/>2008st, 1988sst, 1967st,<br/>1962st<br/>294m b)<br/>200m<br/>172sst<br/>160m</p>                  | <p>v(CO)<br/><br/>v(SnCl)<br/>v(SnCo)<br/>v(SnCo)<br/>v(SnRu)</p>  |

Zersetzung

292s  
203m  
172m  
156m-st

Tab. 13 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                 |                                                                                                                                                 |                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cp} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$ | 2075m, 2058st, 2030Sch, a)<br>2026m, 2012Sch, 1987sst<br>1805Sch, 1770m, breit                                                  | 2075m, 2050st, 2020m,<br>2012s, 2001m, 1986Sch,<br>1970Sch, 1962sst<br>1795m, 1774m, 1762m,<br>1743m<br>287st b)<br>202m-st<br>173sst<br>161Sch | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(SnCl)<br>v(SnFe)<br>v(SnFe)<br>v(SnRu) |
| $\begin{array}{c} \text{Mn}(\text{CO})_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3 \end{array}$          | 2112m, 2080m-st, 2068st, c)<br>2058ss, 2040Sch, 2030sst,<br>2022st, 2018Sch, 1995m,<br>1980Sch<br>1815s, 1805s, 1780m,<br>1770m | 2112m, 2090st, 2070sst,<br>2048st, 2030st, 2000sst,<br>1980sst<br>1815s, 1800s, 1770m-st,<br>1760m-st<br>312m b)<br>180Sch<br>170st             | v(CO)<br><br>v(NO)<br><br>v(SnCl)<br>v(SnMn)<br>v(SnFe)<br>v(SnFe) |

Tab. 13 (Fortsetzung)

|                                                                                                                                                                            |                                                                                       |                                                                                                                                                                 |                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Mn(CO)}_4^{\text{L}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl-Sn-Mn(CO)}_4^{\text{L}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | <p>2120ss, 2059st, 2010m, a)<br/>1985st, 1975Sch, 1960Sch<br/><br/>1800Sch, 1770m</p> | <p>2080m, 2059Sch, 2050st,<br/>2034s, 2020m, 2010m,<br/>1978sst, 1945st<br/><br/>1810s, 1800s, 1775s-m,<br/>1750m<br/>321m b)<br/>188s<br/>170Sch<br/>161st</p> | <p>v(CO)<br/><br/>v(NO)<br/><br/>v(SnCl)<br/>v(SnMn)<br/>v(SnFe)<br/>v(SnFe)</p> |
|                                                                                                                                                                            |                                                                                       | <p>Zersetzung</p>                                                                                                                                               |                                                                                  |

a) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b) in Polyethylen, c) in n-Hexan

Lediglich beim  $\text{ClSn}[\text{Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und  $\text{ClSn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  treten nur drei bzw. fünf Banden auf, was vermutlich auf eine Bandenüberlagerung zurückzuführen ist. Aus diesem Grund werden auch bei den übrigen Verbindungen meist ein bis drei  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen weniger registriert, als CO-Liganden im Gesamtmolekül vorhanden sind. Während bei den Bis(carbonylmetallato)-Derivaten noch eine Bandenzuordnung und damit eine Identifizierung der einzelnen Carbonylmetallat-Gruppen erfolgen kann, ist dies bei den Tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexen nicht mehr möglich. Damit ist naturgemäß die Aussagekraft der Schwingungsspektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich erheblich eingeschränkt, weshalb es zweckmäßig erscheint, die kurzwelligen IR-Daten lediglich in tabellarischer Form anzugeben. Auch die  $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen bei den Verbindungen mit  $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Resten lassen, wie bereits diskutiert, keine Aussage über die Geometrie dieser Carbonylmetallat-Gruppierung zu.

Für die Charakterisierung dieser Tris(carbonylmetallato)-Komplexe sind daher die langwelligen Schwingungsspektren (Abb. 2) von besonderer Bedeutung. Wie aus Tab. 13 hervorgeht, beobachtet man stets eine  $\text{SnCl}$ - und meist drei  $\text{Sn}$ -Übergangsmetall-Valenzschwingungen, wobei erstere zwischen  $321 - 270 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Die Zuordnung der einzelnen Metall-Metall-Schwingungen im Bereich von  $209 - 153 \text{ cm}^{-1}$  erfolgt durch Vergleich mit ähnlichen Verbindungstypen <sup>24,33</sup>). Allerdings konnten wegen der sehr schnellen Zersetzung dieser Kom-

plexe im Laserstrahl nicht von allen Verbindungen Raman-spektren erhalten werden.

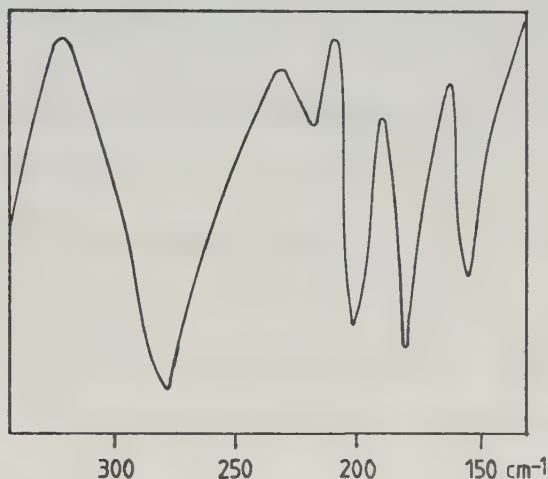


Abb. 2: FIR-Spektrum von  $\text{ClSn}[\text{Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2[\text{Co}(\text{CO})_4]$   
(Festkörper/Polyethylen)

Somit weisen die FIR- und Ramanspektren die Komplexe eindeutig als Monochloro-tris(carbonylmetallato)-Verbindungen des Zinns aus, wobei sichergestellt wird, daß die drei Carbonylmetallat-Gruppen über Metall-Metall-Bindungen an das Zinn koordiniert sind.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Wegen der Arbeitsmethodik und der Analytik wird auf Teil A, S 83, verwiesen.

Ergänzend hierzu sei erwähnt, daß man den Aufschluß der Komplexe am besten mit  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$  vornimmt. Die Übergangsmetalle werden wie folgt bestimmt:

Fe dichromatometrisch und komplexometrisch, Co komplexometrisch und gravimetrisch mit  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol, Ru jodometrisch <sup>68)</sup>, Mn komplexometrisch, Ni gravimetrisch mit Diacetyldioxim. Die Analysenwerte konnten z. T. durch Atomabsorptionsspektroskopie kontrolliert werden.

### 1. Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen werden nach in der Literatur beschriebenen Methoden dargestellt:

$\text{TiCo}(\text{CO})_4$  <sup>25)</sup>,  $\text{TiFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  <sup>28)</sup>,  $\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  <sup>8)</sup>,  
 $\text{Cl}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$  <sup>41,42)</sup>,  $\text{Br}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  <sup>44)</sup>,  
 $\text{Cl}_3\text{SnRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  <sup>4)</sup>,  $\text{Br}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  <sup>46)</sup>,  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  <sup>46,47)</sup>,  
 $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PET}_2\text{Ph}$  <sup>48)</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  <sup>1)</sup>,  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  <sup>4)</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$  <sup>7)</sup>,  
 $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  <sup>5)</sup>,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  <sup>7)</sup>.

Zur Darstellung von  $\text{Cl}_3\text{GeRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  werden 1100 mg

(4,3 mmol)  $\text{ClRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  in 75 ml THF mit einem zwei- bis dreifachen Überschuß an  $\text{CsGeCl}_3$  <sup>69</sup> 10 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab und extrahiert den Rückstand mit  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Aus dem eingengten Filtrat wird dann mit n-Hexan  $\text{Cl}_3\text{GeRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-Hexan-Gemisch liegt die Verbindung analysenrein in Form hellgelber Nadeln vor.

Ausbeute: 62%

IR: 2063 st, 2018 st (  $\nu(\text{CO})$  in Lsg./ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Analyse: gef. (ber.)

|         |        |          |          |          |
|---------|--------|----------|----------|----------|
| C 21,14 | H 1,33 | Ru 25,41 | Ge 18,30 | Cl 26,31 |
| (20,96) | (1,26) | (25,20)  | (18,10)  | (26,51)  |

Zur Darstellung von  $\text{Ph}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  werden 1 mmol  $\text{Ph}_2\text{GeCl}_2$  bzw.  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  in 40 ml THF jeweils mit 2 mmol  $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  umgesetzt. Nach 30 min Rühren zieht man das Solvens in Vakuum ab, extrahiert den Rückstand mit 50 ml n-Hexan und filtriert das  $\text{TlCl}$  mit einer G3-Fritte ab. Aus den n-Hexan-Lösungen kristallisieren die orangefarbenen bzw. roten Komplexe bei  $-50^\circ\text{C}$  aus.

Ausbeuten: ca. 90%

Analysen: gef. (ber.)

|                                                             |         |        |        |          |          |
|-------------------------------------------------------------|---------|--------|--------|----------|----------|
| $\text{Ph}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$ | C 38,12 | H 1,82 | N 5,03 | Fe 19,60 | Ge 13,20 |
|                                                             | (38,16) | (1,78) | (4,94) | (19,71)  | (12,81)  |

|                                                             |         |        |        |          |          |
|-------------------------------------------------------------|---------|--------|--------|----------|----------|
| $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$ | C 35,49 | H 1,63 | N 4,45 | Fe 18,29 | Sn 19,65 |
|                                                             | (35,29) | (1,65) | (4,57) | (18,23)  | (19,37)  |

## 2. Darstellung der Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)- germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen

Zur Darstellung der Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen läßt man eine Lösung von 1 mmol  $\text{TiCo}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{TiFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  in 25 ml THF bei  $20^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren zu einer Lösung von 1 mmol der jeweiligen Trihalogeno-carbonylmetallato-germanium(IV)- bzw. -zinn(IV)-Verbindungen  $[\text{Cl}_3\text{GeFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Cl}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Br}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Br}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}]$  in 25 ml THF innerhalb 30 min zutropfen. Danach zieht man das Solvens im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand mit 10 - 20 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ , filtriert das  $\text{TiCl}$  ab und engt bis zur beginnenden Kristallisation ein. Nach Zugabe von 75 ml n-Hexan und Kühlung auf  $-20^\circ\text{C}$  kristallisieren die orange bis rot gefärbten Komplexe aus. Nach dem Abfiltrieren wird mit wenig n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeuten: 80 - 90% (im Falle von  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  20%)

Zur Darstellung von  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  wird in eine auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 1 mmol  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  in 30 ml  $\text{CHCl}_3$  ca. 1 h trockener  $\text{HCl}$  eingeleitet. Anschließend zieht man das Solvens und den überschüssigen  $\text{HCl}$  im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand mit 50 ml n-Hexan und filtriert. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisiert das rote  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]_2$  analysenrein aus. Ausbeute: 85%

Die relativen Molekülmassen und die Analysen sämtlicher Dihalogeno-Komplexe sind aus Tab. 15 zu ersehen.

Tab. 15: Relative Molekülmassen und Analysen der Dihalogeno-bis(carbonylm metallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen ( $\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{L} = \text{PEt}_2\text{Ph}$ )

| Verbindung                                                                                                                                                                                          | Rel. Mol.-masse<br>gef.<br>(ber.) | Analysen gef. (ber.)                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$     | 478<br>(491,44)                   | C : 27,14 (26,88); H : 1,13 (1,03);<br>Cl: 14,08 (14,43); Fe: 11,58 (11,36);<br>Co: 12,28 (11,99); Ge: 14,38 (14,77).                     |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 471<br>(490,35)                   | C : 24,58 (24,49); H : 1,10 (1,03);<br>N : 2,72 (2,86); Cl: 14,22 (14,46);<br>Fe: 22,48 (22,78); Ge: 14,42 (14,80).                       |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$     | 504<br>(536,63)                   | C : 24,70 (24,62); H : 1,09 (0,94);<br>Cl: 12,87 (13,21); Ru: 18,53 (18,83);<br>Co: 10,64 (10,98); Ge: 13,80 (13,53).                     |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 522<br>(535,57)                   | C : 22,55 (22,43); H : 0,95 (0,94);<br>N : 2,57 (2,62); Cl: 13,51 (13,24);<br>Ru: 19,12 (18,87); Fe: 10,76 (10,43);<br>Ge: 13,13 (13,55). |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Ge} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$          | 470<br>(508,38)                   | C : 18,96 (18,90); N : 2,66 (2,75);<br>Cl: 13,63 (13,95); Mn: 11,16 (10,81);<br>Fe: 11,30 (10,99); Ge: 13,79 (14,28).                     |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$     | 590<br>(626,45)                   | C : 21,01 (21,09); H : 0,80 (0,80);<br>Br: 25,15 (25,51); Fe: 9,38 (8,91);<br>Co: 9,19 (9,41); Sn: 18,63 (18,95);                         |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Fe(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 623<br>(625,36)                   | C : 19,47 (19,21); H : 0,81 (0,81);<br>N : 2,16 (2,24); Br: 25,83 (25,56);<br>Fe: 18,08 (17,86); Sn: 18,70 (18,95).                       |

Tab. 15 (Fortsetzung)

| Verbindung                                                                                                                                                                        | Rel.<br>Mol.-<br>masse<br>gef.<br>(ber.) | Analysen gef. (ber.)                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$     | 631<br>(582,76)                          | C : 23,07 (22,67); H : 1,07 (0,87);<br>Cl: 12,42 (12,17); Ru: 17,59 (17,34);<br>Co: 10,36 (10,11); Sn: 20,02 (20,37).                   |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 612<br>(581,67)                          | C : 20,86 (20,65); H : 0,96 (0,87);<br>N : 2,29 (2,41); Cl: 11,74 (12,19);<br>Ru: 17,26 (17,38); Fe: 9,36 (9,60);<br>Sn: 20,03 (20,41). |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$              | 608<br>(644,48)                          | C : 17,11 (16,77); Br: 24,71 (24,88);<br>Mn: 8,68 (8,52); Co: 9,36 (9,14);<br>Sn: 18,20 (18,42).                                        |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$          | 583<br>(554,44)                          | C : 17,70 (17,33); N : 2,47 (2,53);<br>Cl: 13,06 (12,79); Mn: 10,18 (9,91);<br>Fe: 10,45 (10,07); Sn: 21,08 (21,41).                    |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$          | 621<br>(643,39)                          | C : 15,11 (14,93); N : 2,32 (2,18);<br>Br: 24,49 (24,84); Mn: 8,73 (8,54);<br>Fe: 8,92 (8,68); Sn: 18,06 (18,45).                       |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_4\text{L} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$  | 675<br>(692,67)                          | C : 29,51 (29,48); H : 2,47 (2,53);<br>N : 1,80 (2,02); Cl: 10,02 (10,23);<br>Mn: 8,25 (7,93); Fe: 7,85 (8,06);<br>Sn: 17,51 (17,13).   |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$      | 505<br>(529,37)                          | C : 13,81 (13,61); N : 5,31 (5,29);<br>Cl: 13,04 (13,39); Fe: 21,39 (21,10);<br>Sn: 22,17 (22,42).                                      |

### 3. Darstellung der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen

Zur Darstellung der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit einer  $\text{Fe(NO)(CO)}_3$ - oder einer  $\text{Co(CO)}_4$ -Gruppe läßt man eine Lösung von 1 mmol  $\text{TlFe(NO)(CO)}_3$  bzw.  $\text{TlCo(CO)}_4$  in 40 ml THF bei Raumtemperatur unter starkem Rühren zu einer Lösung von 1 mmol des entsprechenden Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexes in 40 ml THF zutropfen.

| Ausgangsverbindungen<br>im Molverhältnis 1 : 1                             | Reaktionsprodukte                                              |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ | $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$ |
| $\text{TlCo(CO)}_4 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2$     | $\text{ClSn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Co(CO)}_4]$     |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2$ | $\text{ClSn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$ |
| $\text{TlCo(CO)}_4 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2$              | $\text{ClSn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2[\text{Co(CO)}_4]$              |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2$          | $\text{ClSn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$          |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn(CO)}_5]_2$          | $\text{ClSn}[\text{Mn(CO)}_5]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$          |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co(CO)}_4]_2$          | $\text{ClSn}[\text{Co(CO)}_4]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$          |

(Cp =  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ )

Die Monochloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit zwei  $\text{Co(CO)}_4$ - oder zwei  $\text{Fe(NO)(CO)}_3$ -Resten erhält man in analoger Weise durch Umsetzung von 2 mmol  $\text{TlCo(CO)}_4$  bzw.  $\text{TlFe(NO)(CO)}_3$  mit 1 mmol des entsprechenden Dichloro-bis(car-

Tab. 15 (Fortsetzung)

| Verbindung                                                                                                                                                                                    | Rel.<br>Mol.-<br>masse<br>gef.<br>(ber.) | Analysen gef. (ber.)                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$     | 631<br>(582,76)                          | C : 23,07 (22,67); H : 1,07 (0,87);<br>Cl: 12,42 (12,17); Ru: 17,59 (17,34);<br>Co: 10,36 (10,11); Sn: 20,02 (20,37).                   |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 612<br>(581,67)                          | C : 20,86 (20,65); H : 0,96 (0,87);<br>N : 2,29 (2,41); Cl: 11,74 (12,19);<br>Ru: 17,26 (17,38); Fe: 9,36 (9,60);<br>Sn: 20,03 (20,41). |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Co(CO)}_4 \end{array}$              | 608<br>(644,48)                          | C : 17,11 (16,77); Br: 24,71 (24,88);<br>Mn: 8,68 (8,52); Co: 9,36 (9,14);<br>Sn: 18,20 (18,42).                                        |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$          | 583<br>(554,44)                          | C : 17,70 (17,33); N : 2,47 (2,53);<br>Cl: 13,06 (12,79); Mn: 10,18 (9,91);<br>Fe: 10,45 (10,07); Sn: 21,08 (21,41).                    |
| $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Mn(CO)}_5 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$          | 621<br>(643,39)                          | C : 15,11 (14,93); N : 2,32 (2,18);<br>Br: 24,49 (24,84); Mn: 8,73 (8,54);<br>Fe: 8,92 (8,68); Sn: 18,06 (18,45).                       |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Mn(CO)}_4\text{L} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$  | 675<br>(692,67)                          | C : 29,51 (29,48); H : 2,47 (2,53);<br>N : 1,80 (2,02); Cl: 10,02 (10,23);<br>Mn: 8,25 (7,93); Fe: 7,85 (8,06);<br>Sn: 17,51 (17,13).   |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$      | 505<br>(529,37)                          | C : 13,81 (13,61); N : 5,31 (5,29);<br>Cl: 13,04 (13,39); Fe: 21,39 (21,10);<br>Sn: 22,17 (22,42).                                      |

### 3. Darstellung der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen

Zur Darstellung der Chloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit einer  $\text{Fe(NO)(CO)}_3$ - oder einer  $\text{Co(CO)}_4$ -Gruppe läßt man eine Lösung von 1 mmol  $\text{TlFe(NO)(CO)}_3$  bzw.  $\text{TlCo(CO)}_4$  in 40 ml THF bei Raumtemperatur unter starkem Rühren zu einer Lösung von 1 mmol des entsprechenden Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexes in 40 ml THF zutropfen.

| Ausgangsverbindungen<br>im Molverhältnis 1 : 1                             | Reaktionsprodukte                                              |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2$ | $\text{ClSn}[\text{Fe(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$ |
| $\text{TlCo(CO)}_4 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2$     | $\text{ClSn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Co(CO)}_4]$     |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2$ | $\text{ClSn}[\text{Ru(CO)}_2\text{Cp}]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$ |
| $\text{TlCo(CO)}_4 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2$              | $\text{ClSn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2[\text{Co(CO)}_4]$              |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2$          | $\text{ClSn}[\text{Ni(CO)Cp}]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$          |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn(CO)}_5]_2$          | $\text{ClSn}[\text{Mn(CO)}_5]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$          |
| $\text{TlFe(NO)(CO)}_3 + \text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co(CO)}_4]_2$          | $\text{ClSn}[\text{Co(CO)}_4]_2[\text{Fe(NO)(CO)}_3]$          |
| $(\text{Cp} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5))$                              |                                                                |

Die Monochloro-tris(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen mit zwei  $\text{Co(CO)}_4$ - oder zwei  $\text{Fe(NO)(CO)}_3$ -Resten erhält man in analoger Weise durch Umsetzung von 2 mmol  $\text{TlCo(CO)}_4$  bzw.  $\text{TlFe(NO)(CO)}_3$  mit 1 mmol des entsprechenden Dichloro-bis(car-

Tab. 16 (Fortsetzung)

| Verbindung                                                                                                                          | Rel.<br>Mol.-<br>masse<br>gef.<br>(ber.) | Analysen gef. (ber.)                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{Co(CO)}_4 \\ \diagup \\ \text{Cl-Sn-Co(CO)}_4 \\ \diagdown \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$              | 618<br>(665,98)                          | C : 20,12 (19,84); N : 1,92 (2,10);<br>Cl: 5,01 (5,33); Co: 17,96 (17,70);<br>Fe: 8,02 (8,39); Sn: 17,49 (17,83),                       |
| $\begin{array}{c} \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl-Sn-Co(CO)}_4 \\ \diagdown \\ \text{Co(CO)}_4 \end{array}$         | 702<br>(718,28)                          | C : 24,91 (25,08); H : 0,74 (0,70);<br>Cl: 4,62 (4,94); Ru: 14,38 (14,07);<br>Co: 16,75 (16,41); Sn: 16,11 (16,52).                     |
| $\begin{array}{c} \text{Ru(CO)}_2\text{Cp} \\ \diagup \\ \text{Cl-Sn-Fe(NO)(CO)}_3 \\ \diagdown \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$ | 749<br>(716,10)                          | C : 22,13 (21,80); H : 0,76 (0,70);<br>N : 3,78 (3,91); Cl: 4,65 (4,95);<br>Ru: 14,43 (14,11); Fe: 15,32 (15,60);<br>Sn: 16,14 (16,58). |
| $\begin{array}{c} \text{Mn(CO)}_5 \\ \diagup \\ \text{Cl-Sn-Fe(NO)(CO)}_3 \\ \diagdown \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$          | 641<br>(688,94)                          | C : 19,57 (19,18); N : 3,80 (4,06);<br>Cl: 5,61 (5,15); Mn: 8,25 (7,97);<br>Fe: 16,58 (16,21); Sn: 17,61 (17,23).                       |
| $\begin{array}{c} \text{Mn(CO)}_4\text{L} \\ \diagup \\ \text{Cl-Sn-Fe(NO)(CO)}_3 \\ \diagdown \\ \text{Fe(NO)(CO)}_3 \end{array}$  | 775<br>(827,01)                          | C : 29,10 (29,05); H : 1,82 (1,83);<br>N : 3,26 (3,39); Cl: 4,38 (4,29);<br>Mn: 6,80 (6,64); Fe: 13,35 (13,51);<br>Sn: 14,01 (14,35).   |

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) F. Bonati und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1964, 179.
- 2) F. Bonati, S. Cenini, D. Morelli und R. Ugo, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1052.
- 3) N. Flitcroft, D. A. Harbourne, J. Paul, P. M. Tucker und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1130.
- 4) T. Blackmore, J. D. Cotton, M. I. Bruce und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. (A) 1968, 2931.
- 5) J. Hoyano, D. J. Patmore und W. A. G. Graham, Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 201 (1968).
- 6) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. N. Khandozkhov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1969, 1950.
- 7) D. J. Patmore und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1405 (1969).
- 8) J. D. Cotton und R. M. Peachey, Inorg. Nucl. Chem. Letters 6, 727 (1970).
- 9) P. Hackett und A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 2434.
- 10) P. Hackett und A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1487.
- 11) J. Ellermann und N. Geheeb, Z. Naturforsch. 30b, 566 (1975).
- 12) H. Preut, W. Wolfes und H. J. Haupt, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 121 (1975).
- 13) R. Hüller, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1974.

- 14) H. Behrens, R. Hüller, A. Jungbauer, P. Merbach und M. Moll, Z. Naturforsch. 32b, 1217 (1977).
- 15) A. Jungbauer, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- 16) K. Yasufuku und H. Yamazaki, J. Organometal. Chem. 38, 367 (1972).
- 17) P. Hackett und A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2257.
- 18) K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, A. N. Nesmeyanov und M. Y. Zakharova, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1965, 1122.
- 19) R. E. Bichler, H. C. Clark, B. K. Hunter und A. T. Rake, J. Organometal. Chem. 69, 367 (1974).
- 20) M. R. Booth, D. J. Cardin, N. A. D. Carey, H. C. Clark und B. R. Sreenathan, J. Organometal. Chem. 21, 171 (1970).
- 21) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. N. Khandozhko, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1966, 163.
- 22) B. P. Biryukov, O. P. Solodova und Yu. T. Struchkov, Z. Structurnoj. Chim. 9, 228 (1968).
- 23) S. V. Dighe und M. Orchin, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1146 (1965).
- 24) K. Görting, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- 25) S. E. Pedersen, W. R. Robinson und D. P. Schussler, J. Organometal. Chem. 43, C44 (1972).
- 26) D. P. Schussler, W. R. Robinson und W. F. E. Edgell, Inorg. Chem. 13, 153 (1974).
- 27) D. J. Patmore und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 5, 2222 (1966).
- 28) S. E. Pedersen und W. R. Robinson, Inorg. Chem. 14, 2365 (1975).

- 29) H. Behrens, J. Ellermann, P. Merbach und P. Weps,  
Z. Naturforsch. 29b, 469 (1974).
- 30) J. M. Burlitch und T. W. Theyson, J. Chem. Soc., Dalton  
Trans. 1974, 828.
- 31) A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, J. Organometal. Chem. 22,  
29 (1970).
- 32) H. Behrens, K. Görting, P. Merbach und M. Moll, Z. Anorg.  
Allg. Chem. 454, 67 (1979).
- 33) M. Moll, H. Behrens, P. Merbach, K. Görting, G. Liehr  
und R. Böhme, Z. Naturforsch., im Druck.
- 34) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und  
A. B. Antonova, Doklady Akad. Nauk. SSSR 176, 844 (1967).
- 35) R. L. Edmondson, E. Eisner, M. J. Newlands und L. K.  
Thompson, J. Organometal. Chem. 35, 119 (1972).
- 36) A. N. Nesmeyanov, G. G. Dvoryantseva, T. N. Ulyanov,  
N. E. Kolobova, K. N. Anisimov und A. B. Antonova,  
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1967, 2241.
- 37) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und  
F. S. Denisov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1966, 2246.
- 38) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und  
F. S. Denisov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1969, 1520.
- 39) R. J. Haines und A. L. du Preez, J. Chem. Soc., Dalton  
Trans. 1972, 944.
- 40) T. A. Whuk und R. J. Angelici, Inorg. Chem. 16, 1173 (1977).
- 41) W. Jetz und W. A. G. Graham, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2773  
(1967).

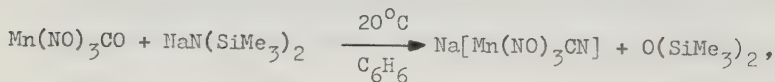
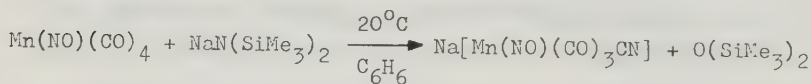
- 42) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und A. B. Antonova, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1966, 160.
- 43) J. A. Cleland, S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland und R. J. O'Brien, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 155.
- 44) M. J. Mays und S. M. Pearson, J. Chem. Soc. (A) 1969, 136.
- 45) S. R. A. Bird, J. D. Donaldson, A. F. LeC. Holding, B. J. Senior und M. J. Tricker, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1616.
- 46) R. D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2486 (1962).
- 47) H. Burkon und H. Behrens, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 48) S. Onaka und H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 258 (1975).
- 49) M. Casey und A. R. Manning, J. Chem. Soc. (A) 1971, 256.
- 50) F. A. Cotton, A. O. Liehr und G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 141 (1956).
- 51) A. J. Cleland, S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland, C. D. M. Mann und R. J. O'Brien, J. Chem. Soc. 1971, 736.
- 52) W. Beck und K. Noak, J. Organometal. Chem. 10, 307 (1967).
- 53) N. B. Colthup, L. H. Daly und S. H. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2. Aufl., S 28, Academic Press, New York 1975.
- 54) C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 205, Academic Press, New York 1963.
- 55) A. R. Manning, J. Chem. Soc. (A) 1971, 106.
- 56) B. M. Adams, J. N. Crosby und R. D. W. Kemmit, J. Chem. Soc. (A) 1968, 3056.
- 57) N. A. D. Carey und H. C. Clark, Inorg. Chem. 7, 94 (1968).
- 58) A. Terzis, T. Strekas und T. Spirc, Inorg. Chem. 13, 1346 (1974).

- 59) K. A. D. Carey und H. C. Clark, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 292.
- 60) L. F. Wuyts und G. P. van den Kelen, Spectrochim. Acta 32A, 1705 (1976).
- 61) W. Ködel, H. J. Haupt und F. Huber, Z. Anorg. Allg. Chem. 448, 126 (1979).
- 62) W. Hieber und H. Beutner, Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 101 (1963).
- 63) J. A. J. Thompson und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 6, 1356 (1967).
- 64) K. N. Anisimov, V. I. Khandozhko, N. E. Kolobova und V. N. Nesmeyanov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim 1967, 1395.
- 65) J. H. Tsai, J. J. Flynn und F. B. Boer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1966, 443.
- 66) B. B. Biryukov, E. A. Kukhenkova, Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. I. Khandozhko, J. Organometal. Chem. 27, 337 (1971).
- 67) A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. V. Skripin, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1966, 1292.
- 68) F. Calderazzo und F. L'Eplattenier, Inorg. Chem. 6, 1220 (1967).
- 69) P. S. Poskozim, J. Organometal. Chem. 12, 115 (1968).

# Z U S A M M E N F A S S U N G

In Fortführung früherer Arbeiten beschäftigt sich der erste Teil der vorliegenden Untersuchungen mit den Reaktionen weiterer ein- und zweikerniger Metallcarbonyl-Komplexe mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.

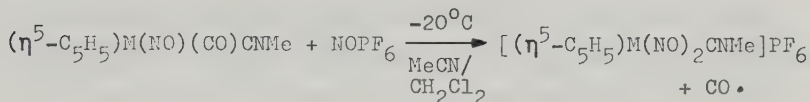
Im Sinne der beiden Reaktionsgleichungen,



bilden sich aus den Mangan-nitrosylcarbonylen  $\text{Mn(NO)(CO)}_4$  und  $\text{Mn(NO)}_3\text{CO}$  die neuen Cyano-nitrosylmanganate  $\text{Na[Mn(NO)(CO)}_3\text{CN]}$  und  $\text{Na[Mn(NO)}_3\text{CN]}$ , die sich mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) zu den neutralen, auf anderen Wegen nicht zugänglichen Alkylisonitril-Verbindungen  $\text{Mn(NO)(CO)}_3\text{CNR}$  und  $\text{Mn(NO)}_3\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) alkylieren lassen.

Die bereits früher von Brunner mit  $\text{NaN(SiMe}_3)_2$  dargestellten Anionen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M(NO)(CO)CN}]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) werden mit  $[\text{R}_3\text{O}]\text{BF}_4$  ( $\text{R} = \text{Me, Et}$ ) bzw.  $\text{RCl}$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3$ ) in die pseudo-tetraedrischen, asymmetrischen Isonitril-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M(NO)(CO)CNR}$  ( $\text{M} = \text{Cr: R} = \text{Me; M} = \text{Mo: R} = \text{Me, Et, SiMe}_3, \text{GeMe}_3, \text{SnMe}_3; \text{M} = \text{W: R} = \text{Me}$ ) überführt. Die Methylisonitril-Derivate setzen sich mit  $\text{NOPF}_6$  zu den CO-freien Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M(NO)}_2\text{CNMe}]\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) um, die sich

als ein bisher unbekannter Typ von kationischen Isonitril-nitrosyl-Komplexen erweisen:



Während beim  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  der nucleophile Angriff des  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  nur an einem CO-Liganden unter Bildung von  $\text{Na}[\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{CN}]$  erfolgt, gelingt bei den  $\text{SnPh}_2$ - bzw.  $\text{PbPh}_2$ -verbrückten Dimangandecacarbonylen  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Ph}_2\text{Pb}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  erstmalig unter Bildung der Komplexe  $\text{Na}_2[\text{NC}(\text{OC})_4\text{Mn-EPh}_2\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{CN}]$  (E = Sn, Pb) die Umwandlung von zwei CO-Gruppen in  $\text{CN}^-$ -Anionen.

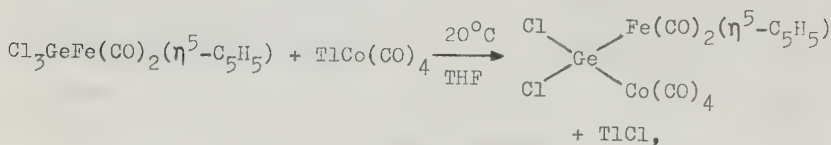
Diese neuen Dicyano-oktacarbonyldimanganate dienen als Ausgangsverbindungen für die Synthese der neuen Diisonitril-Komplexe  $\text{RNC}(\text{OC})_4\text{Mn-EPh}_2\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$  (E = Sn: R = Me, Et,  $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{GeMe}_3$ ; E = Pb: R = Me, Et). Mit HCl können die Alkylisonitril-Derivate in die entsprechenden Dichloro-Verbindungen  $\text{RNC}(\text{OC})_4\text{Mn-ECl}_2\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{CNR}$  (E = Sn, Pb: R = Me, Et) überführt werden.

Die Strukturen der neuen Komplexe werden an Hand von IR-, Raman-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren diskutiert. Die am  $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CNMe}]_2$  durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergibt in Übereinstimmung mit den IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen eine cis-cis-Anordnung der beiden Isonitrilgruppen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Darstellung neuer Dihalogeno-bis(carbonylmetallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen sowie neuer Chloro-tris(carbonylmetallato)-

zinn(IV)-Komplexe beschrieben.

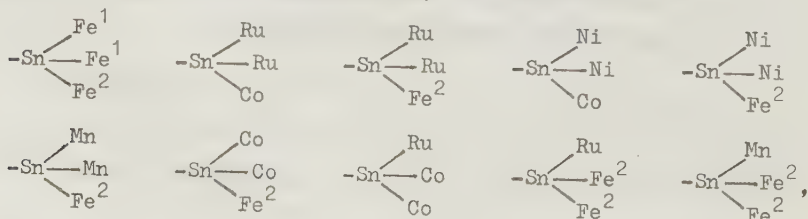
Durch Umsetzung von Trihalogeno-mono(carbonylm metallato)-germanium(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  bzw.  $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  im Molverhältnis 1 : 1 können z. B. gemäß,



die folgenden neuen Dihalogeno-germanium- und -zinn-Komplexe erhalten werden, in denen zwei verschiedene Carbonylm metallato-Reste an das zentrale Germanium- bzw. Zinnatom gebunden sind:

$\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ ,  $\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}][\text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3]$ .

Chloro-tris(carbonylm metallato)-zinn(IV)-Komplexe mit den Zinn-Übergangsmetall-Grundgerüsten,



$(\text{Fe}^1 = \text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5); \text{Fe}^2 = \text{Fe}(\text{NO})(\text{CO})_3)$

erhält man durch gezielte Umsetzungen der Dichloro-bis(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Verbindungen  $\text{Cl}_2\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ru}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Ni}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$  und  $\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  bzw. der Trichloro-mono(carbonylmetallato)-zinn(IV)-Komplexe  $\text{Cl}_3\text{SnRu}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ ,  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$  und  $\text{Cl}_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{PEt}_2\text{Ph}$  mit  $\text{TlCo}(\text{CO})_4$  oder  $\text{TlFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$  im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 1 : 2.

Die offenen Clusterverbindungen werden an Hand ihrer Analysen, relativen Molekülmassen, Massen- und Schwingungsspektren charakterisiert. Im langwelligen Bereich von ca.  $350 - 150 \text{ cm}^{-1}$  werden die GeCl-, SnCl-, SnBr- und Ge- bzw. Sn-Übergangsmetall-Valenzschwingungen zugeordnet.



## LEBENS LAUF

Karl-Heinz Friedrich T R U M M E R

geboren am 20. August 1947 in Forchheim/Oberfranken  
als Sohn des Mechanikers Andreas Trummer und seiner Ehefrau  
Hildegard, geb. Bertscht

Schulbildung: 1953 - 1958 Volksschule Baiersdorf/Mittelfranken  
1958 - 1967 Ohm-Gymnasium Erlangen  
Reifezeugnis vom 21. Juli 1967

Wehrdienst: 2. Okt. 1967 bis 31. März 1969

Studium: 2. Mai 1969 bis 24. Sept. 1976 Studium der  
Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg  
2. Nov. 1972 Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
24. Sept. 1976 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
1. März 1976 bis 24. Sept. 1976 Diplomarbeit  
"Darstellung und Eigenschaften neuer Chloro-  
carbonylmetallato-zinn(IV)-Verbindungen"

Tätigkeiten: 1. April 1976 bis 30. Sept. 1976 Studentische  
Hilfskraft  
1. Okt. 1976 bis 30. Juni 1977 Wissenschaftliche  
Hilfskraft  
seit 1. Juli 1977 Verwalter der Dienstgeschäfte  
eines wissenschaftlichen Assistenten am Institut  
für Anorganische Chemie II der Universität  
Erlangen-Nürnberg









